

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-154409
 (43)Date of publication of application : 16.06.2005

(51)Int.Cl. C07D519/00
 G03G 5/06

(21)Application number : 2004-210058 (71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC
 (22)Date of filing : 16.07.2004 (72)Inventor : SEKIGUCHI MISAN
 FUJIYAMA TAKAHIRO

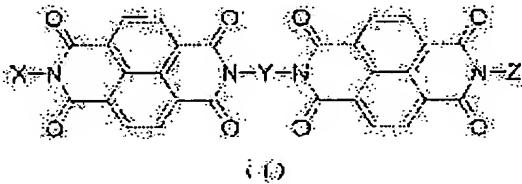
(30)Priority
 Priority number : 2003197872 Priority date : 16.07.2003 Priority country : JP
 2003374870 04.11.2003 JP

(54) NEW NAPHTHALENE CARBOXYLIC ACID DERIVATIVE, ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR BY USING THE SAME AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new compound suitable as an electron-transporting material in an organic electrophotographic photoreceptor and an electrophotographic photoreceptor having a higher sensitivity than those of conventional materials.

SOLUTION: This naphthalene carboxylic acid derivative is expressed by formula (1) [wherein, X, Z are each independently selected from a group consisting of H, a substituted or unsubstituted alkyl, a substituted or unsubstituted cycloalkyl, a substituted or unsubstituted aralkyl and a substituted or unsubstituted aryl; and Y is a substituted or unsubstituted alkylene or a substituted or unsubstituted cycloalkylene].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-154409

(P2005-154409A)

(43) 公開日 平成17年6月16日(2005.6.16)

(51) Int.CI.⁷
C07D 519/00
G03G 5/06

F 1

C07D 519/00 3 1 1
G03G 5/06 3 7 6

テーマコード(参考)
2H068
4C072

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2004-210058 (P2004-210058)
(22) 出願日 平成16年7月16日 (2004.7.16)
(31) 優先権主張番号 特願2003-197872 (P2003-197872)
(32) 優先日 平成15年7月16日 (2003.7.16)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願2003-374870 (P2003-374870)
(32) 優先日 平成15年11月4日 (2003.11.4)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

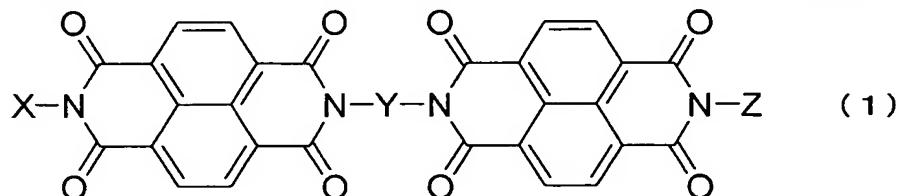
(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目5番2号
(72) 発明者 関口 未散
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
学株式会社内
(72) 発明者 藤山 高広
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
学株式会社内
F ターム(参考) 2H068 AA20 BA16 BA63
4C072 MM02 UU05

(54) 【発明の名称】 新規なナフタレンカルボン酸誘導体、および該化合物を用いた電子写真感光体、電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 有機電子写真感光体における電子輸送材料として好適な新規化合物と、それを用いた、従来よりも高感度の電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で表されるナフタレンカルボン酸誘導体。



[式中、X、Zは、それぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基からなる群より選ばれる基であって、Yは、置換または未置換のアルキレン基もしくは置換または未置換のシクロアルキレン基を表す。]

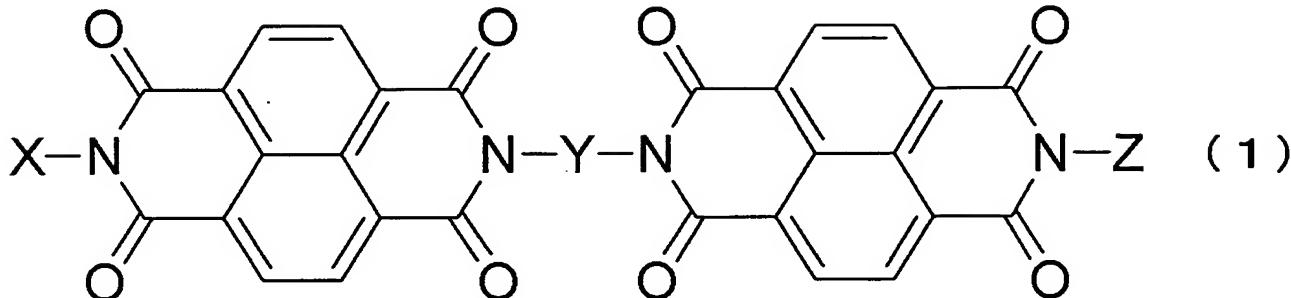
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表されるナフタレンカルボン酸誘導体。

【化 1】



[式中、X、Zは、それぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基からなる群より選ばれる基であって、Yは、置換または未置換のアルキレン基もしくは置換または未置換のシクロアルキレン基を表す。]

【請求項 2】

導電性基体上に感光層が設けられた電子写真感光体において、該感光層中に、請求項1記載の化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 3】

請求項2記載の電子写真感光体を備えた電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なナフタレンカルボン酸誘導体および、該化合物を用いた電子写真感光体、さらに詳しくは、静電式複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンタ等の画像形成装置に用いられる電子写真感光体、ならびに該感光体を備えた電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機電子写真感光体(O P C)は、近年、無公害、低コスト、材料選択の自由度から感光体特性を様々なに設計できるなどの観点から、広く実用化されている。O P Cの感光層は、電荷発生層と電荷輸送層とを積層させた積層型の感光体、いわゆる機能分離型の感光体や、電荷発生剤と電荷輸送剤とを单一の感光層中に分散させた、いわゆる単層型の感光体などが提案されている。

【0003】

これらの感光体に使用される電荷輸送剤にはキャリヤ移動度が高いことが要求されているが、キャリヤ移動度が高い電荷輸送剤のほとんどが正孔輸送性であるため、実用に供されているO P Cは、機械的強度の観点から、最外層に電荷輸送層が設けられた負帯電プロセスの積層型感光体に限られている。しかし、負帯電プロセスのO P Cは負極性コロナ放電を利用するため、正極性のそれに比べて不安定であり、かつオゾンの発生量が多いので感光体を劣化させる原因となり、また使用環境への悪影響などが問題となっている。

【0004】

そこで、このような問題点を解決するためには正帯電プロセスで使用できるO P Cが有効である。そのためには、電荷輸送剤として電子輸送剤を使用することが必要であり、例えば特許文献1には、ジフェノキノン構造またはベンゾキノン構造を有する化合物を電子写真感光体用の電子輸送剤として使用することが提案されている。また、特許文献2には、ベンゼンテトラカルボン酸ジイミド化合物を電子写真感光体用の電子輸送剤として使用

することが提案されている。

【0005】

しかしながら、従来のジフェノキノン誘導体、ベンゾキノン誘導体、ベンゼンテトラカルボン酸ジイミド化合物などの電子輸送剤は、結着樹脂との相溶性が低いため、析出する等の問題がある。また、感光層中に分散できる量が制限されてしまうために、ホッピング距離が長くなり、低電界での電子移動が生じ難い。従って、従来の電子輸送剤を含有する感光体は、電子輸送能に優れた感光体とすることが困難であった。

【特許文献1】特開平1-206349号公報

【特許文献2】特開平5-142812号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで本発明の目的は、上記した技術的課題を解決し、有機電子写真感光体における電子輸送剤として好適な新規化合物と、該化合物を用いた従来よりも高感度の電子写真感光体とを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、一般式(1)で示されるナフタレンカルボン酸誘導体が、樹脂への分散性が良好であり、かつ薄膜形成性や電子輸送性に優れており、電子写真感光体における電子輸送剤として使用することにより、高感度で高性能な素子が作製可能であることを見出し、本発明に至った。

20

【0008】

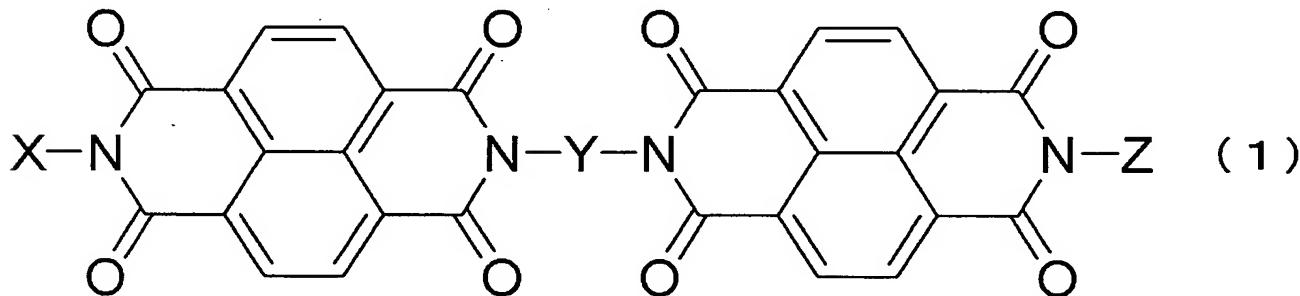
すなわち、本発明は、

30

1. 一般式(1)で示されるナフタレンカルボン酸誘導体。

【0009】

【化1】



【0010】

[式中、X、Zは、それぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基からなる群より選ばれる基であつて、Yは、置換または未置換のアルキレン基もしくは置換または未置換のシクロアルキレン基を表す。]

40

2. 導電性基体上に感光層が設けられた電子写真感光体において、該感光体層中に、上記化合物が含有されていることを特徴とする電子写真感光体。

3. 上記電子写真感光体を備えた電子写真装置。

に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明により得られる新規ナフタレンカルボン酸誘導体は電子輸送性に優れ、該化合物

50

を電子写真感光体に用いた場合には、樹脂への分散性が改善されつつ、かつ電気特性、繰り返し安定性にも優れた高耐久性の電子写真感光体が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

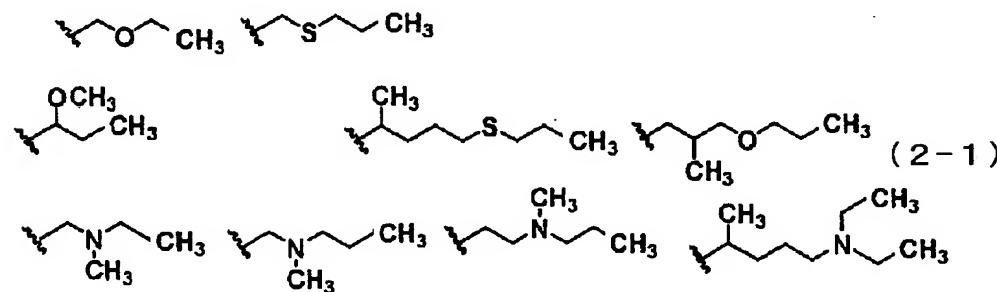
まず、一般式(1)のX、Zについて説明する。XとZは、同じであっても異なっていてもよく、水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基を表す。

【0014】

置換または未置換のアルキル基としては、例えば炭素数1～25、好ましくは炭素数1～10の炭素原子を有するアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ペプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基といった直鎖状のもの、i-ブロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、メチルプロピル基、ジメチルプロピル基、エチルプロピル基、ジエチルプロピル基、メチルブチル基、ジメチルブチル基、メチルペンチル基、ジメチルペンチル基、メチルヘキシル基、ジメチルヘキシル基などの分岐状のもの、アルコキシアルキル基、モノアルキルアミノアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルキルカルボニルアルキル基、カルボキシアルキル基、アルカノイルオキシアルキル基、アミノアルキル基、エステル化されていてもよいカルボキシル基で置換されたアルキル基、シアノ基で置換されたアルキル基などが挙げられる。なお、これらの置換基の置換位置については特に限定されず、下記式群(2-1)に例示されるように、上記置換または未置換のアルキル基の炭素原子の一部がヘテロ原子(N、O、Sなど)に置換された基も置換されたアルキル基に含まれる。さらに好ましくは下記式群(2-2)などの基が挙げられる。なお、式中の波線は連結部分を表す(以下同様)。

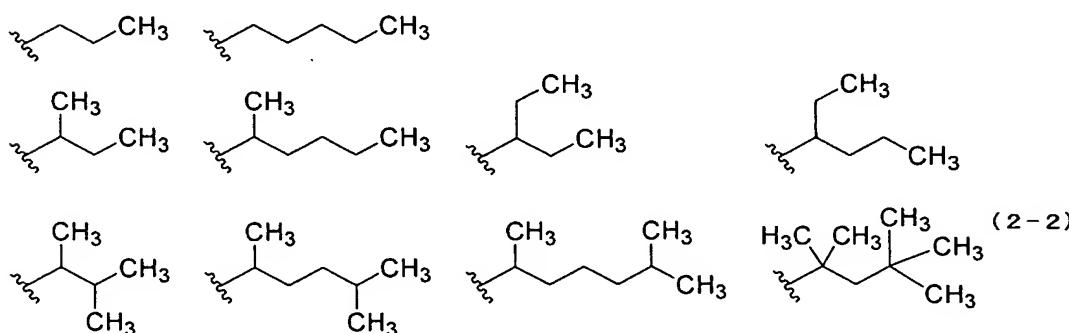
【0015】

【化2】



【0016】

【化3】



10

20

30

40

50

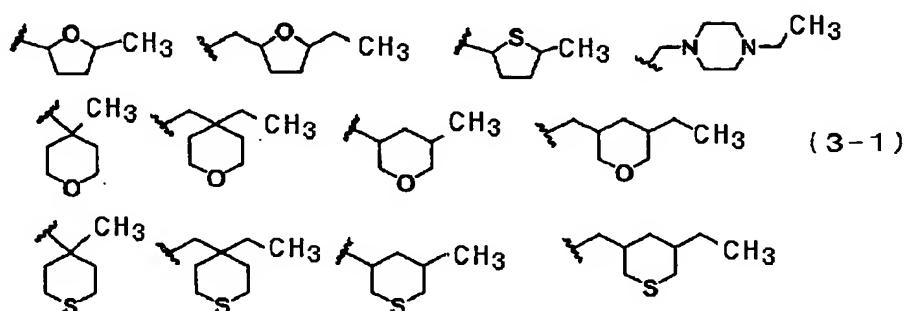
[0 0 1 7]

置換または未置換のシクロアルキル基としては、例えば炭素数3～25、好ましくは炭素数3～10の炭素原子を有するシクロアルキル環、具体的には、シクロプロパンからシクロデカンまでの同属環、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、テトラメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、*t*-ブチルシクロヘキサンなどのアルキル置換基を有するもの、アルコキシアルキル基、モノアルキルアミノアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、カルボキシアルキル基、アルカノイルオキシアルキル基、アミノアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、エステル化されていてもよいカルボキシル基、シアノ基などで置換されたシクロアルキル基などが挙げられる。なお、これらの置換基の置換位置については特に限定されず、下記式群(3-1)に例示されるように、上記置換または未置換のシクロアルキル基の炭素原子の一部がヘテロ原子(N、O、Sなど)に置換された基も置換されたアルキル基に含まれる。さらに好ましくは下記式群(3-2)などの基が挙げられる。

10

[0 0 1 8]

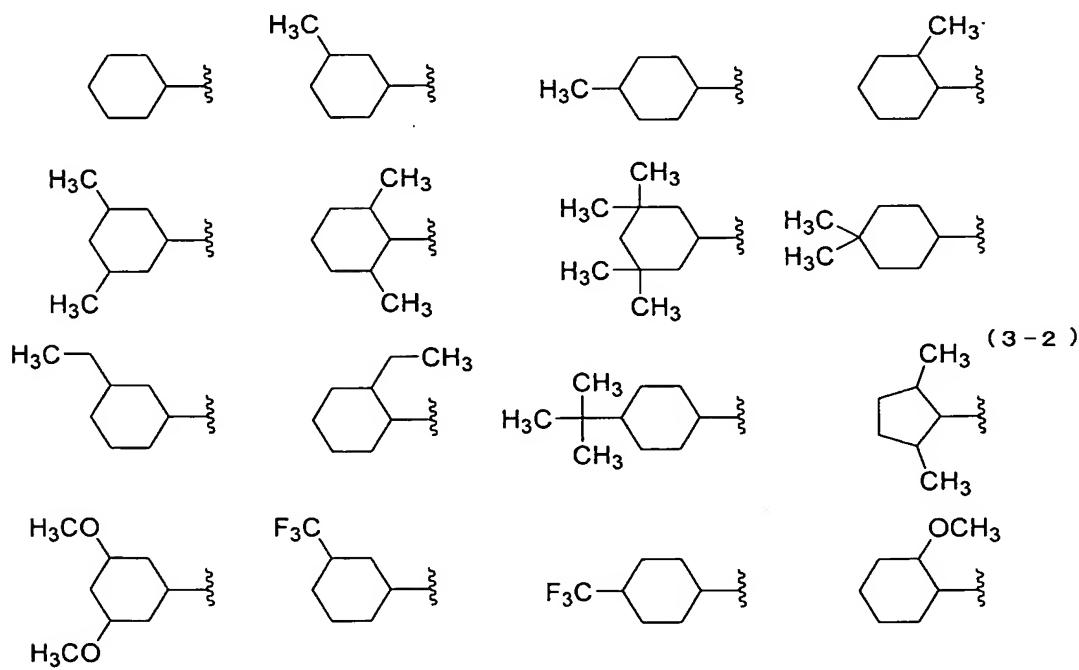
[化 4]



20

[0 0 1 9]

【化 5】



30

40

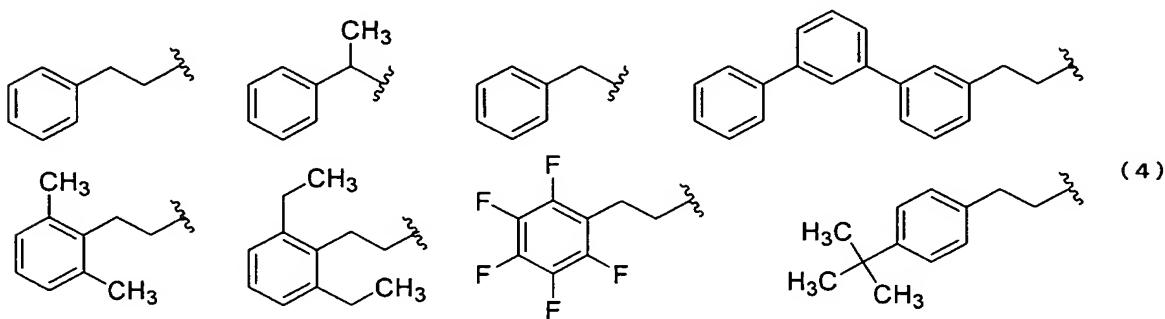
50

【0020】

置換または未置換のアラルキル基としては、上述の置換または未置換のアルキル基に芳香族環が置換した基が挙げられ、炭素数6～14のアラルキル基が好ましい。より具体的には、ベンジル基、ペルフルオロフェニルエチル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、ターフェニルエチル基、ジメチルフェニルエチル基、ジエチルフェニルエチル基、t-ブチルフェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、5-フェニルペンチル基、6-フェニルヘキシル基、ベンズヒドリル基、トリチル基などが挙げられるが、電荷輸送特性を考慮すると、下記式群(4)などの基がさらに好ましい。

【0021】

【化6】



10

20

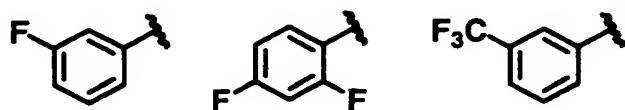
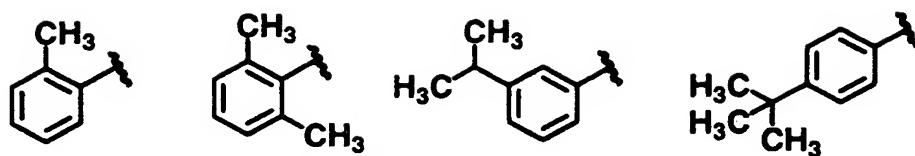
30

【0022】

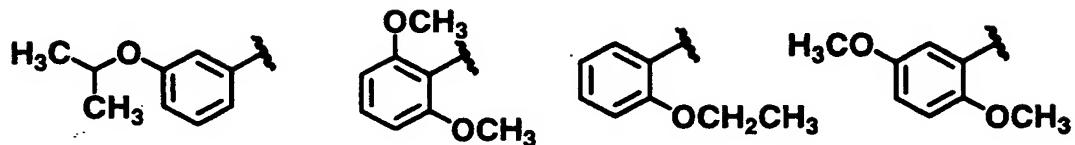
置換または未置換のアリール基としては、炭素数6～14の炭素原子を有する置換されていてもよい芳香族環、具体的には、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、チエニル基、ビチエニル基等が挙げられる。置換基としては、アルキル基、アルコキシアルキル基、モノアルキルアミノアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、カルボキシアルキル基、アルカノイルオキシアルキル基、アミノアルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、アミノ基、エステル化されていてもよいカルボキシル基、シアノ基などが挙げられる。なお、これらの置換基の置換位置については特に限定されない。より具体的には、電荷輸送特性を考慮すると、下記式群(7)などの基がさらに好ましい。

【0023】

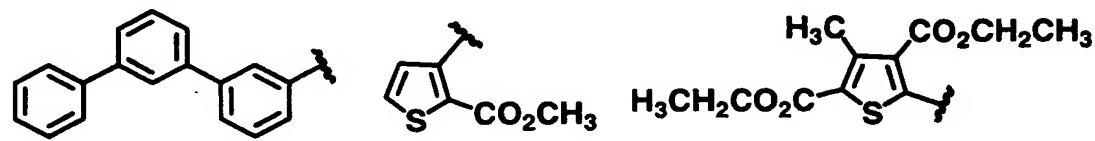
【化7】



10



20



… (7)

【0024】

次に、一般式(1)のYについて説明する。Yは、置換または未置換のアルキレン基もしくは置換または未置換のシクロアルキレン基である。

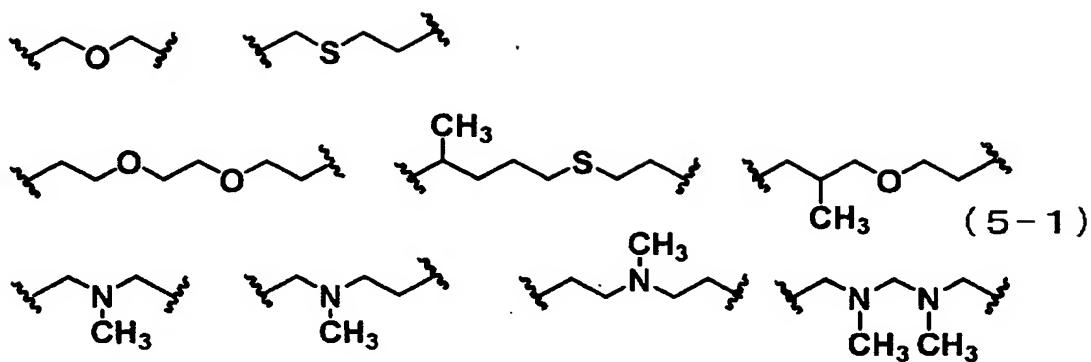
【0025】

置換または未置換のアルキレン基としては、炭素数1～20、好ましくは、炭素数1～15の炭素原子を有するアルキレン、具体的には、メチレン、エチレン、プロピレン、メチルプロピレン、ジメチルプロピレン、エチルプロピレン、メチルテトラメチレン、メチルペンタメチレン、メトキシテトラメチレン、カルボキシテトラメチレン、ジメチルアミノテトラメチレンなどを含むが、これらに限定されず、下記式群(5-1)に例示されるように、上記置換または未置換のアルキレン基の炭素原子の一部がヘテロ原子(N、O、Sなど)に置換された基も置換されたアルキレン基に含まれる。さらに好ましくは下記式群(5-2)などの基が挙げられる。

【0026】

40

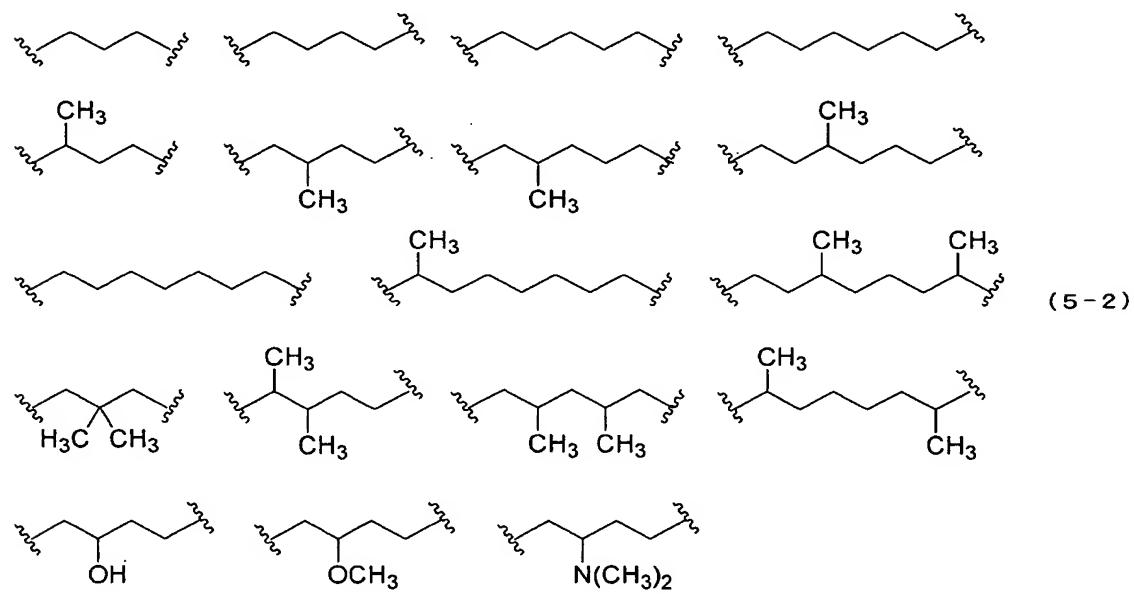
【化 8】



10

[0 0 2 7]

【化 9】



20

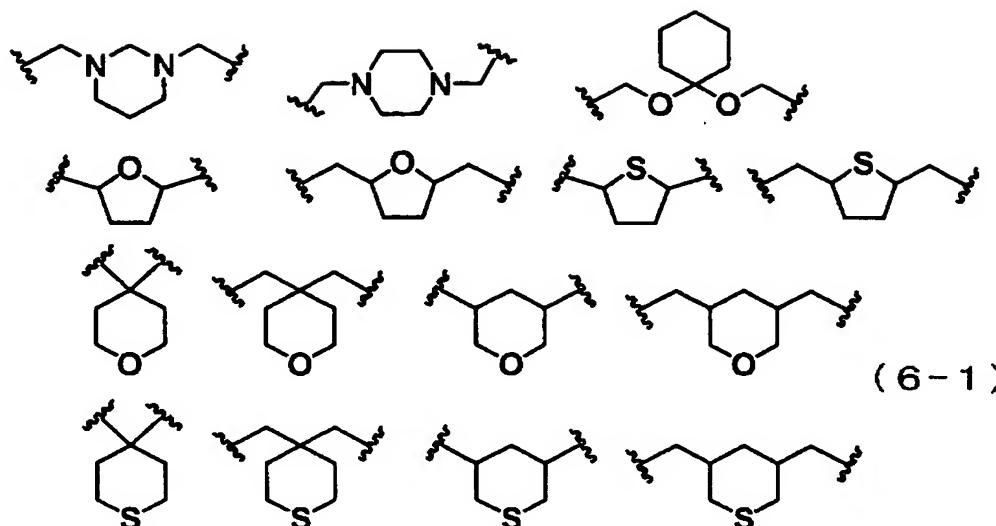
30

[0 0 2 8]

置換または未置換のシクロアルキレン基としては、炭素数3～20、好ましくは、炭素数3～15の炭素原子を有するシクロアルキレン、具体的には、シクロpentanジメチレン、シクロpentanジエチレン、シクロヘキサンジメチレン、シクロヘキサンジエチレン、テトラメチルシクロヘキサンジメチレンなどを含むが、これに限定されず、下記式群(6-1)に例示されるように、上記置換または未置換のシクロアルキレン基の炭素原子の一部がヘテロ原子(N、O、Sなど)に置換された基も置換されたシクロアルキレン基に含まれる。さらに好ましくは下記式群(6-2)などの基が挙げられる。

40

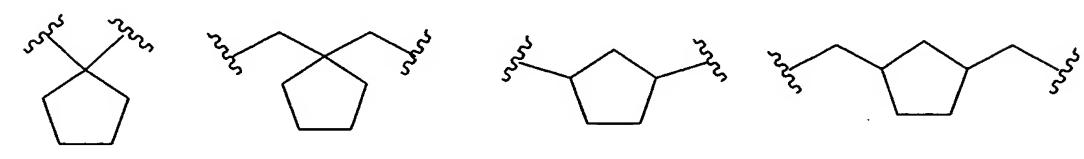
【化10】



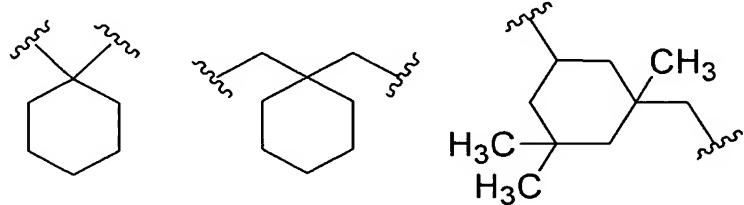
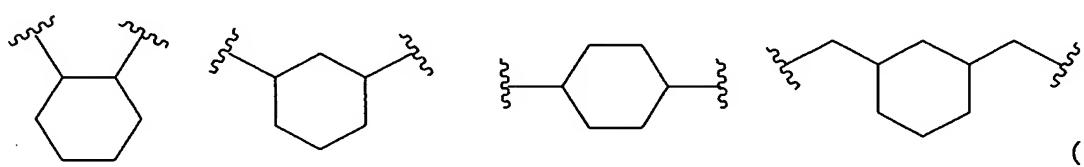
【0030】

【化11】

20



30



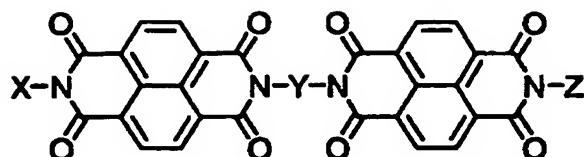
40

【0031】

以下に、前記一般式(1)で示される化合物の具体例を挙げるが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0032】

[表 1]



番号	X, Z	Y
101	CH ₃	CH ₂ CH ₂
102	CH ₃ CH ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂
103	↑	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂
104	↑	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂
105	CH ₃ CH ₂ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₂
106	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₂
107	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₂
108	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₂
109	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₈ CH ₂
110	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂	CH ₂
111	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₂	CH ₂ CH ₂
112	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂
113	CH ₂ FCH ₂ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂
114	CH ₂ CICH ₂ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₂
115	CH ₂ BrCH ₂ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₂
116	CH ₃ CHCH ₂ (CO ₂ CH ₂ CH ₂)	CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₂
117	CH ₃ CHCH ₂ (CO ₂ H)	CH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₂
118	CH ₃	CH ₂ CH (CH ₃)
119	↑	CH ₂ CH (CH ₂ CH ₃)
120	CH ₃ CH ₂	CH ₂ CH ₂ CH(OCH ₃)CH ₂
121	↑	CH ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂
122	↑	CH ₂ CH ₂ CH(N(CH ₃) ₂)CH ₂

10

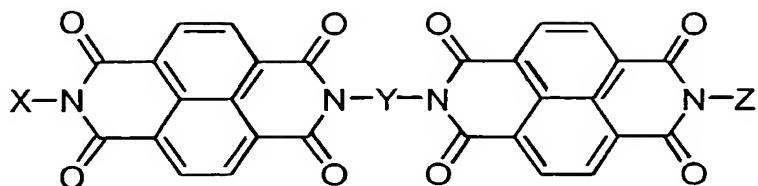
20

30

40

[0033]

【表2】



番号	X, Z	Y
123	CH ₃ CH ₂	CH ₂ CH ₂ CH (CH ₃)
124	↑	CH ₂ CH ₂ CH (CH ₂ CH ₃)
125	CH ₃ CH ₂ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH (CH ₃)
126	↑	CH ₂ CH ₂ CHCH ₂ (CH ₃)
127	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH (CH ₃)
128	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂ (CH ₃)
129	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂	CH ₂ C(CH ₃) ₂
130	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂
131	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂	CH ₂ CH (CH ₃)
132	CH ₃ CHCH ₂ (OCOCH ₃)	CH ₂ CH (CH ₂ CH ₃)
133	CH ₃ CH ₂ CHCH ₂ (NH ₂)	CH ₂ CH ₂ CH (CH ₃)
134	CH ₃ CH ₂ CHCH ₂ (COCH ₃)	CH ₂ CH ₂ CH (CH ₂ CH ₃)
135	CH ₃ CH ₂ CHCH ₂ (CN)	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH (CH ₃)

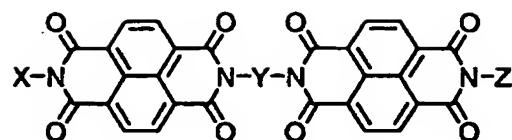
10

20

30

40

[表 3]



番号	X	Y	Z
201	CH ₃ CH ₂		CH ₃ CH ₂
202	↑		↑
203	↑		↑
204	↑		↑
205	H		H
206	CH ₃ CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂ CH(OCH ₃)CH ₂	CH ₃ CH ₂
207	↑	CH ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂	↑
208	↑	CH ₂ CH ₂ CH(N(CH ₃) ₂)CH ₂	↑
209	↑		↑
210	↑		↑
211	↑		↑
212	↑		↑
213	↑		↑
214	CH ₃	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂	CH ₃ CH ₂

10

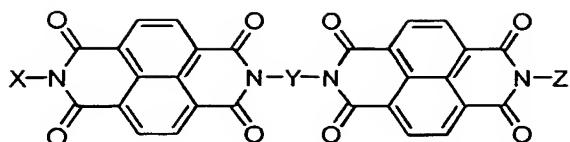
20

30

40

[0035]

[表4]



番号	X, Z	Y
301	$(CH_3)_2CH$	$CH_2CH_2CH_2$
302	$(CH_3)_2CHCH_2$	↑
303	$(CH_3)_3C$	↑
304	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$	↑
305	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)$	$CH_2(CH_2)_2CH_2$
306	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2$	↑
307	$CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)$	↑
308	$(CH_3CH_2)_2CH$	↑
309	$(CH_3)_3CCH_2$	↑
310	$(CH_3)_3CCH_2CH_2$	↑
311	$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2$	$CH_2(CH_2)_3CH_2$
312	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2$	$CH_2(CH_2)_4CH_2$
313		↑
314		$CH_2(CH_2)_4CH_2$
315	$CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)$	↑
316	$(CH_3CH_2)_2CH$	↑
317		↑
318	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2$	↑
319	$(CH_3)_3CCH_2CH_2$	↑
320		↑

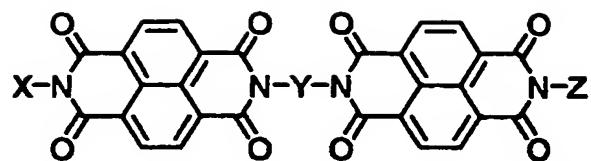
10

20

30

40

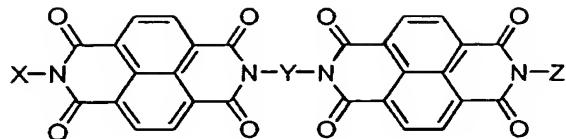
[表 5]

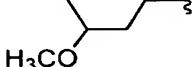
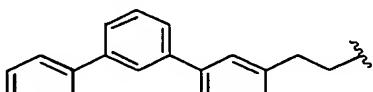
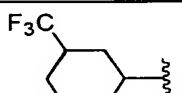
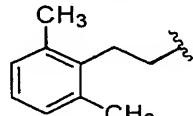
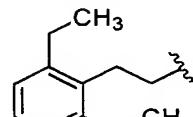
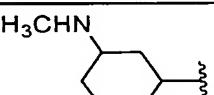
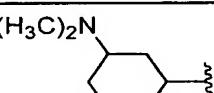


番号	X, Z	Y	
401	$(CH_3)_3CH_2C(CH_3)_2$	$CH_2(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2$	
402		$CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2$	10
403		↑	
404		$CH_2C(CH_3)_2CH_2$	
405		↑	20
406		$CH_2(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2$	
407	$PhCH_2$	↑	
408	$Ph(CH_2)_2$	↑	
409	$(Ph)_2CH$	↑	
410	Ph_3C	↑	
411	$PhCH(CH_3)$	↑	
412		↑	30

[0 0 3 7]

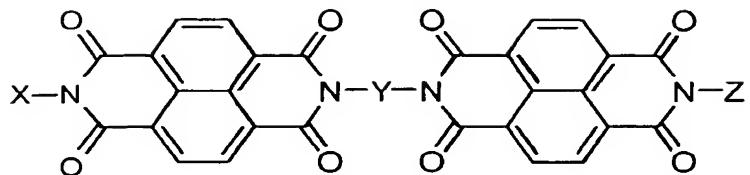
【表 6】



番号	X, Z	Y
413		$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$
414		↑
415		↑
416		$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
417		↑
418		$\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)$
419		↑
420		$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)$
421	$\text{Ph}(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)$
422	$\text{Ph}(\text{CH}_2)_4$	↑

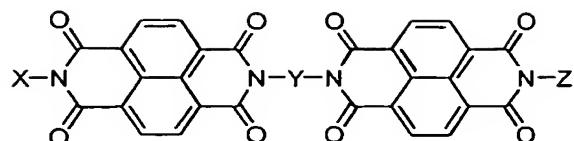
[0 0 3 8]

[表7]



番号	X, Z	Y	
501			10
502		↑	
503			20
504		↑	
505			30
506			
507	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)$	↑	
508	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}$	↑	
509			40
510			

【表8】



番号	X, Z	Y
601	(CH ₃) ₂ CH	CH ₂ CH(CH ₃)
602	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	↑
603	(CH ₃) ₃ C	CH ₂ C(CH ₃) ₂
604	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	↑
605	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)
606	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂	↑
607	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH(CH ₃)
608	(CH ₃ CH ₂) ₂ CH	↑
609	(CH ₃) ₃ CCH ₂	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)
610	(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₂	↑
611	(CH ₃) ₃ CCH ₂ C(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)
612	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)CH ₂	↑
613	(CH ₃) ₂ CH	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂
614	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	↑
615	(CH ₃) ₃ C	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)CH ₂
616	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	↑
617	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)	↑
618	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂	↑
619	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)	↑
620	(CH ₃ CH ₂) ₂ CH	↑
621	(CH ₃) ₃ CCH ₂	↑
622	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂	↑
623	(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)
624	(CH ₃ (CH ₂) ₂) ₂ CH	↑
625	(CH ₃) ₃ CCH ₂ C(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂
626	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)CH ₂	↑
627	(CH ₃) ₂ CH	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)
628	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	↑
629	(CH ₃) ₃ C	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂
630	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	↑
631	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂
632	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂	↑

10

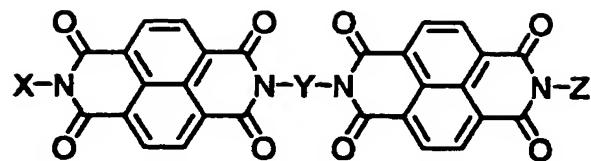
20

30

40

【0040】

[表 9]



番号	X, Z	Y
701		$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
702	↑	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$
703		$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$
704	↑	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$
705		$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
706	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)$	↑
707		$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)$
708	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
709		$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$
710		$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$
711		↑
712		↑
713	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)$	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
714	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)$	↑
715	$\text{Ph}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)$	↑

10

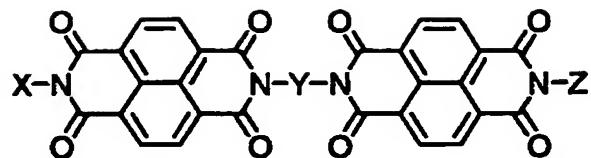
20

30

40

[0041]

[表 10]



番号	X, Z	Y
716		$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$
717		$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$
718		$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$
719		$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$
720		$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)$
721		$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
722		$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)$
723	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)$	
724	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)$	
725	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)$	
726	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)$	

10

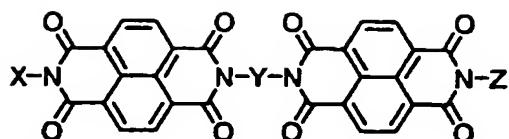
20

30

40

[0042]

[表 1 1]



番号	X, Z	Y
801	(CH ₃) ₂ CH	CH ₂ CH ₂ CH(OCH ₃)CH ₂
802	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂
803	(CH ₃) ₃ C	CH ₂ CH ₂ CH(N(CH ₃) ₂)CH ₂
804	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	
805	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)	
806	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂	↑
807	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)	
808	(CH ₃ CH ₂) ₂ CH	↑
809	(CH ₃) ₃ CCH ₂	↑
810	(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₂	↑
811	(CH ₃) ₃ CCH ₂ C(CH ₃) ₂	↑
812	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)CH ₂	↑
813	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂	
814	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)	
815	(CH ₃ CH ₂) ₂ CH	

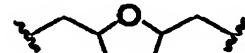
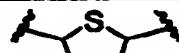
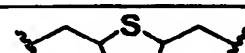
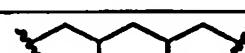
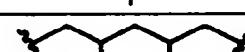
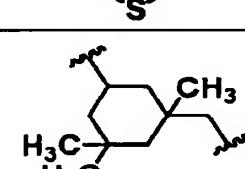
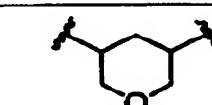
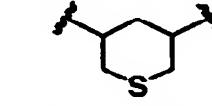
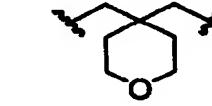
10

20

30

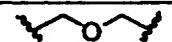
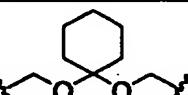
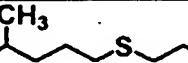
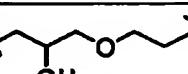
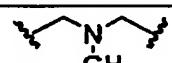
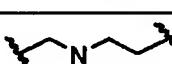
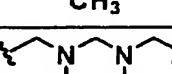
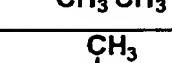
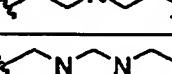
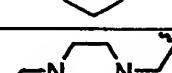
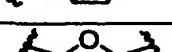
[0 0 4 3]

[表 1 2]

番号	X, Z	Y		
			10	20
816	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$			
817	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$			
818	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)$			
819	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$			
820	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)$			
821	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}$	↑		
822	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$			
823	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)$			
824	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)$	↑		
825	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}$	↑		
826	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)$	↑		
827	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$			
828	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$			
829	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2$			40

[0 0 4 4]

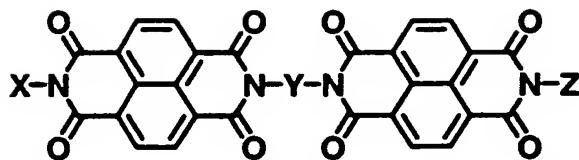
[表 1 3]

番号	X, Z	Y	
901	(CH ₃) ₂ CH		
902	(CH ₃) ₂ CHCH ₂		
903	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)		
904	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂		
905	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)		
906	(CH ₃ CH ₂) ₂ CH		10
907	(CH ₃) ₃ CCH ₂		
908	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)		
909	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂		
910	(CH ₃ CH ₂) ₂ CH		20
911	(CH ₃) ₃ CCH ₂		
912	(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃)CH ₂		
913	(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₂		30

[0 0 4 5]

40

[表 1 4]



番号	X, Z	Y
1001	2-Methylphenyl	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$
1002	2,6-Dimethylphenyl	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
1003	3-isopropylphenyl	↑
1004	4-tert-Butylphenyl	
1005	3-Fluorophenyl	
1006	2,4-Difluorophenyl	↑
1007	3-Trifluoromethylphenyl	↑
1008	3-iso-propoxymethylphenyl	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
1009	2,5-Dimethoxyphenyl	↑
1010	2,6-Dimethoxyphenyl	↑
1011	2-Ethoxyphenyl	
1012	3-Phenoxyphenyl	↑
1013	3-Methylthiophenyl	↑
1014	Terphenyl	
1015		
1016		

10

20

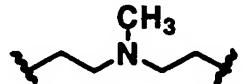
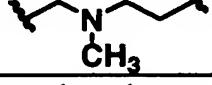
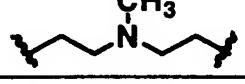
30

40

[0046]

【表15】

X-N-C(=O)-C6H3(C(=O)-C6H3(C(=O)-C6H3(C(=O)-N(Y)-N-Z

番号	X, Z	Y
1101	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)$	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
1102	↑	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$
1103	↑	
1104	↑	
1105	↑	
1106	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}$	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$
1107	↑	
1108	↑	
1109	3-iso-propoxypyphenyl	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$
1110	↑	
1111	↑	
1112	↑	
1113	↑	

【0047】

本発明のナフタレンカルボン酸誘導体の合成法は特に限定されるものではないが、公知の合成方法（例えば、特開2001-265031号公報やJ. Am. Chem. Soc., 120, 3231 (1998)、やTetrahedron Letters, 42, 3559 (2001)、や特開昭49-69674号公報など）により、例えば下記反応式（スキーム1、2）のごとく合成される。すなわち、ナフタレンカルボン酸もしくはその無水物をアミン類と反応させ、モノノイミド化する方法、ナフタレンカルボン酸もしくはその無水物を緩衝液によりpH調整して、ジアミン類と反応させる方法などにより得られる。

【0048】

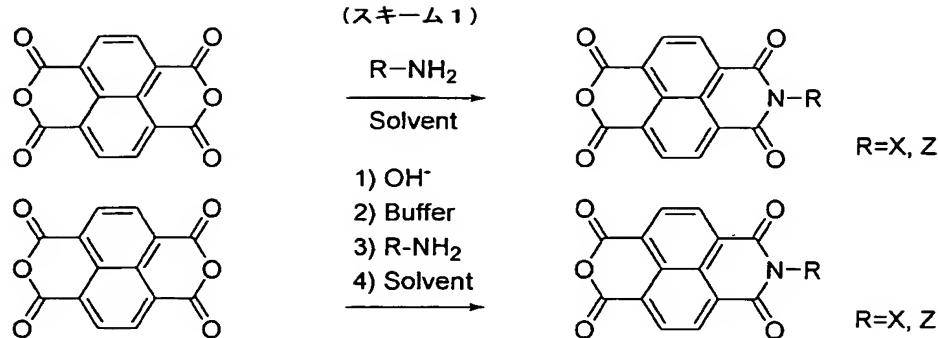
10

20

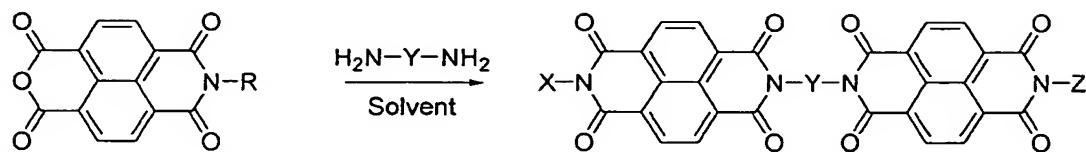
30

40

【化12】

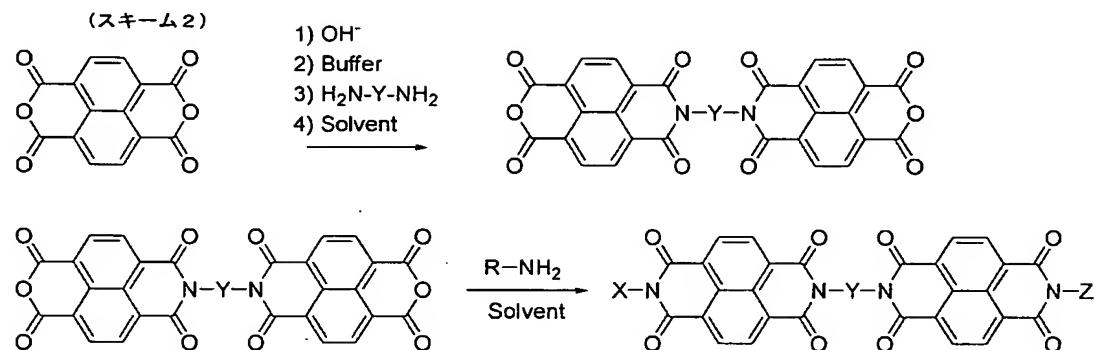


10



【0049】

【化13】



20

30

【0050】

モノイミド化は、無溶媒もしくは溶媒存在下で行なう。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロナフタレン、酢酸、ピリジン、ピコリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルエチレンウレア、ジメチルスルホキサイドなど、原料や生成物と反応せず、50乃至250℃の温度で反応させられるものを用いる。

【0051】

pH調整には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性水溶液とリン酸などの酸との混合により作成した緩衝液を用いる。

【0052】

カルボン酸誘導体とアミン類やジアミン類とを反応させて得られたカルボン酸誘導体の脱水反応は、無溶媒もしくは溶媒存在下で行なう。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロナフタレン、ブロモナフタレン、無水酢酸など、原料や生成物と反応せず、50乃至250℃の温度で反応させられるものを用いる。

40

【0053】

いずれの反応も、無触媒もしくは触媒存在下で行なってよく、特に限定されないが、例えばモレキュラーシーブスやベンゼンスルホン酸やp-トルエンスルホン酸などを脱水剤として用いることができる。

【0054】

本発明の有機電子写真感光体の実施形態について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明の感光体の一実施例を示す概念図である。1は導電性基体、2は下引き層、3は

50

感光層、4は保護層であり、下引き層2と保護層4は必要に応じて設けられる。感光層3は、電荷発生機能と電荷輸送機能を併せ持ち、一つの層で両方の機能を有する単層型や、電荷発生層と電荷輸送層とに分離した積層型がある。

【0055】

本発明の電子写真感光体は、単層型および積層型のいずれにも適用できるが、本発明の式(1)で表されるナフタレンカルボン酸誘導体の使用による効果は単層型感光体において顕著に現れる。単層型感光体は、導電性基体上に、少なくとも、電子輸送剤である式(1)で表されるナフタレンカルボン酸誘導体と電荷発生剤と樹脂バインダーとを含有する単一の感光層を設けたものである。係る単層型の感光層は、単独の構成で正負いずれの帯電にも対応できるが、負極性コロナ放電を用いる必要のない正帯電で使用するのが好ましい。この単層型感光体は、層構成が簡単で生産性に優れていること、感光層の被膜欠陥が発生するのを抑制できること、層間の界面が少ないので光学的特性を向上できること、等の利点を有する。

【0056】

一方、積層型感光体は、導電性基体上に、電荷発生剤を含有する電荷発生層と、電荷輸送剤を含有する電荷輸送層とをこの順で、あるいは逆の順で積層したものである。但し、電荷発生層は電荷輸送層に比べて膜厚がごく薄いため、その保護のためには、導電性基体上に電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成するのが好ましい。

【0057】

図1に基づいて具体的に説明すると、導電性基体1は、感光体の電極としての機能とともに他の各層の支持体となっており、円筒状、板状、フィルム状のいずれでもよく、材質的には鉄、アルミニウム、銅、スズ、白金、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属単体、上記金属が蒸着またはラミネートされて導電処理を施したプラスチック材料、あるいはヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウムなどで被覆されたガラスなどが挙げられる。

【0058】

下引き層2は、必要に応じて設けることができ、樹脂を主成分とする層やアルマイド等の酸化皮膜などからなり、導電性基体から感光層への不要な電荷注入を阻止、基体表面の欠陥被覆、感光層の接着性向上等の目的で必要に応じて設けられる。下引き層用の樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート樹脂、ポリエスチル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル酸エステルの重合体およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせて使用することが可能である。また、樹脂バインダー中には、酸化ケイ素(シリカ)、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫化バリウム、硫化カルシウム等の金属硫化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、金属酸化物微粒子等を含有してもよい。

【0059】

下引き層の膜厚は、下引き層の配合組成にも依存するが、繰り返し連続使用したときに残留電位が増大するなどの悪影響が出ない範囲で任意に設定できる。

【0060】

感光層3は、単層型の場合は電荷発生層と電荷輸送層を混在させた1層からなり、機能分離型の場合は、電荷発生層と電荷輸送層の主として2層からなる。

【0061】

電荷発生層は、有機光導電性物質を真空蒸着または有機光導電性物質の粒子を樹脂バインダー中に分散させた材料を塗布して形成され、光を受容して電荷を発生する。また、その電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層への注入性が重要であり、電場依存性が少なく低電場でも注入の良いことが望ましい。電荷発生層は、電荷発生剤を主体として、これに電荷輸送剤などを添加して使用することも可能である。

10

20

30

40

50

【0062】

電荷発生剤としては、フタロシアニン系顔料、アゾ顔料、アントアントロン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、スクアリリウム顔料、チアピリリウム顔料、キナクリドン顔料等を用いることができ、またこれらの顔料を組み合わせて用いてもよい。特にアゾ顔料としては、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン顔料としては、N, N'-ビス(3,5-ジメチルフェニル)-3,4:9,10-ペリレンビス(カルボキシミド)、フタロシアニン系顔料としては、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンが好ましく、更には、X型無金属フタロシアニン、 τ 型無金属フタロシアニン、 ϵ 型銅フタロシアニン、 α 型チタニルフタロシアニン、 β 型チタニルフタロシアニン、Y型チタニルフタロシアニン、アモルファスチタニルフタロシアニンが好ましい。

10

【0063】

また、上記例示の電荷発生剤は、所望の領域に吸収波長を有するように、単独でまたは2種以上を混合して用いられる。上記例示の電荷発生剤のうち、特に半導体レーザー等の光源を使用したレーザービームプリンターやファクシミリ等のデジタル光学系の画像形成装置には、700 nm 以上の波長領域に感度を有する感光体が必要となるため、例えば無金属フタロシアニンやチタニルフタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料が好適に用いられる。

20

【0064】

一方、ハロゲンランプ等の白色光源を使用した静電式複写機等のアナログ光学系の画像形成装置には、可視領域に感度を有する感光体が必要となるため、ペリレン顔料やビスマゾ顔料などが好適に用いられる。

20

【0065】

電荷発生層用の樹脂バインダーとしては、従来より感光層に使用されている種々の樹脂バインダーを使用することができる。例えば、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル酸エステルの重合体およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせて使用することが可能である。

30

【0066】

電荷輸送層は樹脂バインダー中に電荷輸送剤を分散させた材料からなる塗膜であり、暗所では絶縁体層として感光体の電荷を保持し、光受容時には電荷発生層から注入される電荷を輸送する機能を発揮する。

40

【0067】

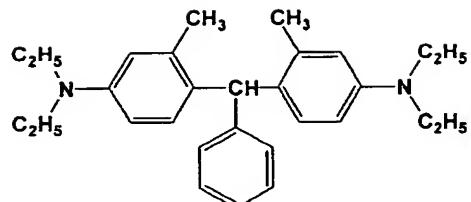
電荷輸送剤としては、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、ピラゾロン化合物、オキサジアゾール化合物、オキサゾール化合物、アリールアミン化合物、ベンジジン化合物、スチルベン化合物、スチリル化合物、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の正孔輸送剤または、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水コハク酸、無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタルイミド、4-ニトロフタルイミド、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、プロマニル、 α -ニトロ安息香酸、トリニトロフルオレノン、キノン、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン、スチルベンキノン等の電子輸送剤を本発明の式(1)で表されるナフタレンカルボン酸誘導体と併用することが可能である。

【0068】

正孔輸送剤としては、例えば、以下に(A-1)～(A-15)で示される構造式の化合物を用いてよいが、これらに限定されるものではない。

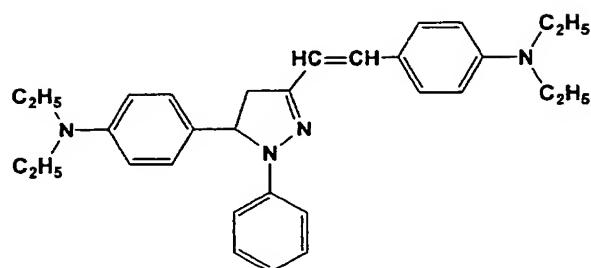
【0069】

【表 1 6】



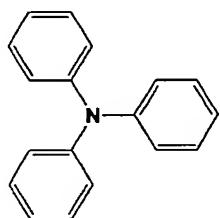
(A-1)

10



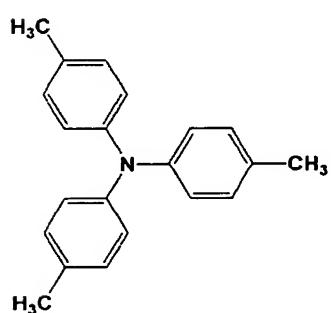
(A-2)

20



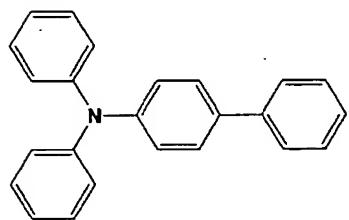
(A-3)

30



(A-4)

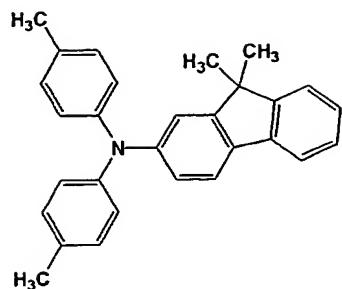
40



(A-5)

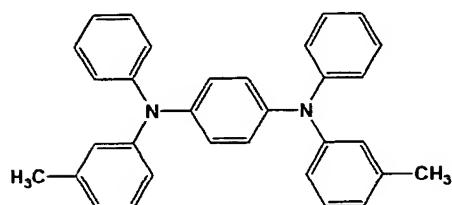
【0 0 7 0】

【表 1 7】

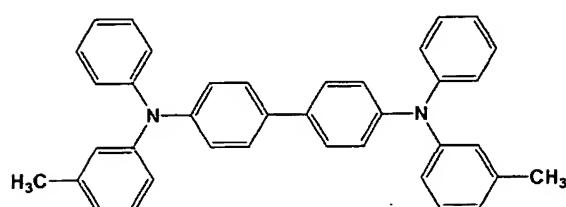


(A-6)

10

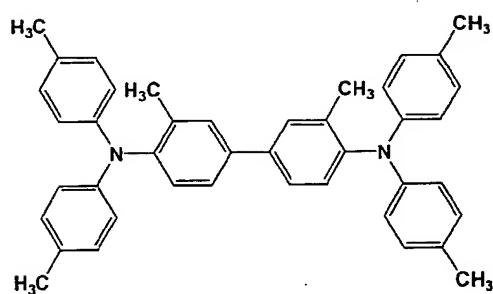


(A-7)



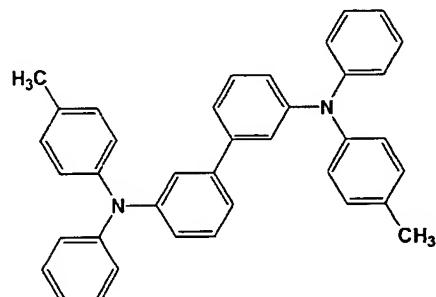
(A-8)

20



(A-9)

30

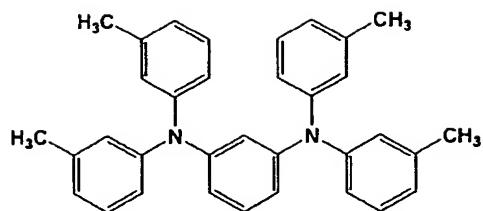


(A-10)

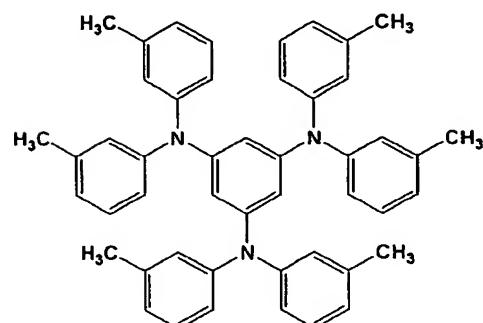
40

【0071】

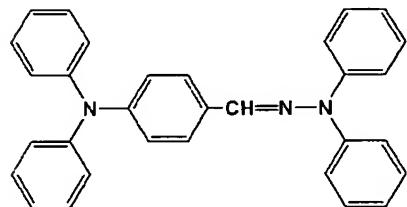
【表18】



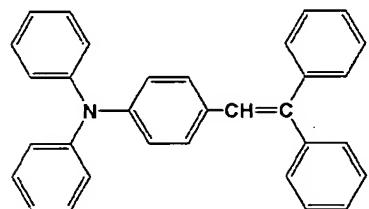
(A-11)



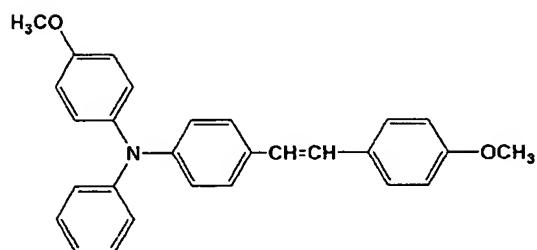
(A-12)



(A-13)



(A-14)



(A-15)

10

20

30

40

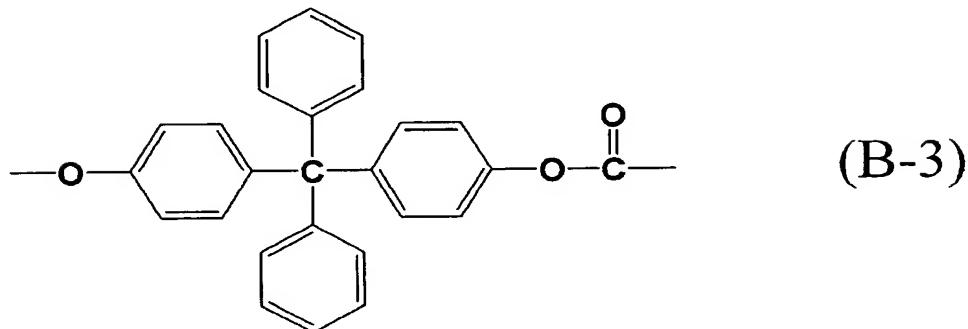
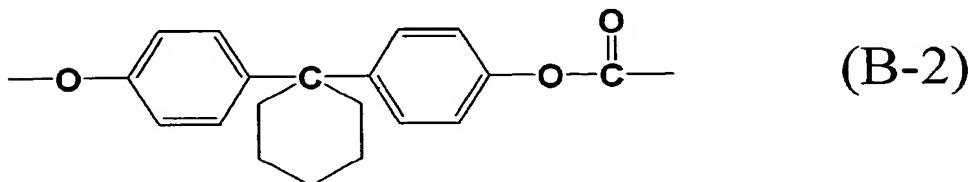
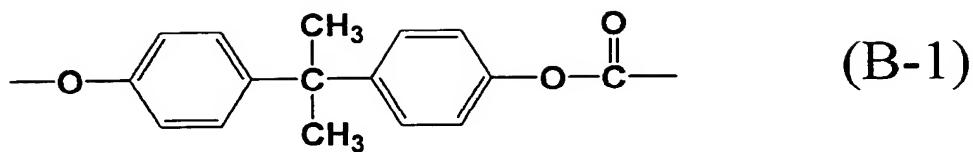
【0072】

電荷輸送層用の樹脂バインダーとしては、従来より感光層に使用されている種々の樹脂バインダーを使用することができる。例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル酸エステルの重合体およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせて使用することが可能である。特にには、以下に示す構造単位（B-1）～（B-3）を1種または2種以上を有するポリカーボネート樹脂や、ポリエステル樹脂が適している。

50

【0073】

【表19】



【0074】

これらの感光層中には、上記各成分のほかに、電子写真特性に悪影響を与えない範囲で、公知の種々の添加剤を含有させることもできる。具体的には、酸化防止剤、ラジカル捕獲剤、一重項クエンチャラー、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合することができる。また、感光層の感度を向上させるために、例えば、テレフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用しても良い。

【0075】

保護層4は、耐刷性を向上させること等を目的とし、必要に応じ設けることができ、樹脂バインダーを主成分とする層や、アモルファスカーボン等の無機薄膜からなる。また樹脂バインダー中には、導電性の向上や、摩擦係数の低減、潤滑性の付与等を目的として、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニア等の金属酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の金属硫化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、金属酸化物微粒子、またはフッ化エチレン樹脂等のフッ素系樹脂粒子、フッ素系クシ型グラフト重合樹脂等を含有してもよい。また、電荷輸送性を付与する目的で、上記感光層に用いられる電荷輸送物質、電子受容物質や、本発明の新規ナフタレンカルボン酸誘導体を含有させることもできる。

【0076】

次に、本発明の電子写真感光体の製造方法について説明する。本発明における単層型感光体は、一般式(1)で表されるナフタレンカルボン酸誘導体（電子輸送剤）、電荷発生剤、樹脂バインダー、さらに必要に応じて正孔輸送剤を適当な溶解または分散させ、得られた塗布液を導電性基体上に塗布し、乾燥させることで形成される。

【0077】

10

20

30

40

50

上記単層感光体において、電荷発生剤は、樹脂バインダー100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.5～30重量部の割合で配合すれば良い。電子輸送剤は、樹脂バインダー100重量部に対して5～150重量部、好ましくは10～100重量部の割合で配合すれば良い。また、正孔輸送剤は、樹脂バインダー100重量部に対して5～500重量部、好ましくは25～200重量部の割合で配合すればよい。なお、電子輸送剤と正孔輸送剤とを併用する場合において、電子輸送剤と正孔輸送剤との総量は、樹脂バインダー100重量部に対して20～500重量部、好ましくは30～200重量部とするのが適当である。

【0078】

单層型感光体における感光層の膜厚は、実用的に有効な表面電位を維持するためには、
5～80μmの範囲が好ましく、より好ましくは10～50μmである。
10

【0079】

本発明における積層型感光体は、まず導電性基体上に、蒸着または塗布などの手段によって、電荷発生剤を含有する電荷発生層を形成し、次いでこの電荷発生層上に、一般式(1)で表されるナフタレンカルボン酸誘導体(電子輸送剤)と樹脂バインダーとを含む塗布液を塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成することによって作製される。

【0080】

上記積層型感光体において、電荷発生層を構成する電荷発生剤と樹脂バインダーとは、種々の割合で使用することができるが、樹脂バインダー100重量部に対して電荷発生剤を5～1000重量部、好ましくは30～500重量部の割合で配合するのが適当である。電荷発生層に正孔輸送剤を含有させる場合は、正孔輸送剤の割合を結着樹脂100重量部に対して10～500重量部、好ましくは50～200重量部とするのが適当である。
20

【0081】

電荷輸送層を構成する電子輸送剤と樹脂バインダーとは、電荷の輸送を阻害しない範囲および結晶化しない範囲で種々の割合で使用することができるが、光照射により電荷発生層で生じた電荷が容易に輸送できるように、樹脂バインダー100重量部に対して、電子輸送剤を10～500重量部、好ましくは25～200樹脂の割合で配合するのが適当である。電荷輸送層に、所定の酸化還元電位を有する他の電子輸送剤を含有させる場合は、当該他の電子輸送剤の割合を結着樹脂100重量部に対して0.1～40重量部、好ましくは0.5～20重量部とするのが適当である。
30

【0082】

積層型感光体における感光層の厚さは、電荷発生層が0.01～5μm程度、好ましくは0.1～3μm程度であり、電荷輸送層が5～80μm、好ましくは10～50μm程度である。単層型感光体においては、導電性基体と感光層との間に、また積層型感光体においては、導電性基体と電荷発生層との間、導電性基体と電荷輸送層との間または電荷発生層と電荷輸送層との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよい。また、感光体の表面には、保護層が形成されていてもよい。

【0083】

前記感光層を塗布の方法により形成する場合には、前記例示の電荷発生剤、電荷輸送剤、樹脂バインダー等を適當な溶剤とともに、公知の方法、例えばロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散機等を用いて分散混合して分散液を調整し、これを公知の手段により塗布して乾燥させればよい。
40

【0084】

上記分散液を作るための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能であり、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハログン化炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；酢酸

エチル、酢酸メチルなどのエステル類；ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶剤は単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

【0085】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0086】

[参考製造例]

以下の実施例の出発物質である一無水物モノイミドを、J. Am. Chem. Soc., 120, 3231 (1998) に述べられた方法によって、またはそこに述べられたプロセスを僅かに変更することによって調整した。以下に述べる生成物二量体の構造は、重クロロホルム溶媒中における¹H-NMR磁気共鳴分析法と質量分析法によって主に確認された。クロロホルム溶媒中の紫外吸収スペクトルも測定した。ナフタレンカルボン酸のビスイミド二量体は、この溶媒系中のナフタレンカルボン酸ビスイミド発色団の特徴である約300～380 nmに吸収を示す。

【実施例1】

【0087】

(例示化合物(308)の合成)

第一工程

1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物6.00 g (22.4 mmol)、DMF 60 ml を装入した反応器を、加熱還流させた。これに、3-アミノペンタン2.89 g (22.4 mmol) と DMF 30 ml の混合物を、攪拌しながら滴下した。滴下終了後、6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮した。濃縮残渣にトルエンを加え、不溶物を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品をトルエン-ヘキサンにより再結晶し、モノイミド体を得た。収量：2.31 g

質量分析(FD-MS)において、M/z = 337のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃) δ 0.91 (6H, t), 1.87
-2.02 (2H, m), 2.14-2.31 (2H, m), 4.98-5.09 (1H, m), 8.80 (4H, s). IR: (ATR法) ν 3100, 3000-2800, 1784, 1743, 1710, 1666, 1242 cm⁻¹.

【0088】

第二工程

モノイミド体1.50 g (4.45 mmol) と、テトラメチレンジアミン0.196 g (2.22 mmol)、p-トルエンスルホン酸10 mg、トルエン50 ml を装入した反応器を、2 hr 加熱還流させながら、脱水反応させた。反応終了後、熱濾過し、濾液を濃縮した。

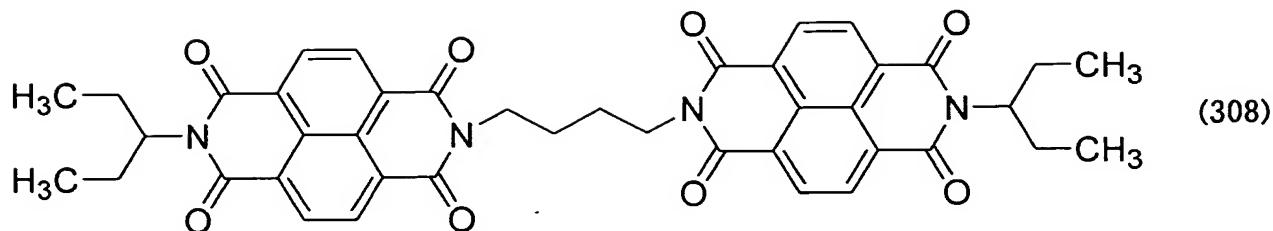
濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、トルエン-酢酸エチルで再結晶して、二量体を得た。収量：1.05 g

融点を測定したところ、290.9°Cであった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 726のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃) δ 0.91 (12H, t), 1.86-2.01 (8H, m), 2.14-2.31 (4H, m), 4.29 (4H, br s), 4.98-5.09 (2H, m), 8.72 (8H, s).

【0089】

【化14】



10

【実施例2】

【0090】

(例示化合物(305)の合成)

第一工程

1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 6.00 g (22.4 mmol)、DMF 60 ml を装入した反応器を、加熱還流させた。これに、1, 2-ジメチルブロピルアミン 2.89 g (22.4 mmol) と DMF 30 ml の混合物を、攪拌しながら滴下した。滴下終了後、6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮した。濃縮残渣にトルエンを加え、不溶物を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品をトルエン-ヘキサンにより再結晶し、モノイミド体を得た。収量: 2.20 g

20

融点を測定したところ、214.4℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 337のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

20

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃) δ 0.82 (3H, d), 1.10 (3H, d), 1.57 (3H, d), 2.61-2.74 (1H, m), 4.81-4.93 (1H, m), 8.80 (4H, s).

【0091】

第二工程

モノイミド体 1.50 g (4.45 mmol) と、テトラメチレンジアミン 0.196 g (2.22 mmol)、p-トルエンスルホン酸 50 mg、トルエン 50 ml を装入した反応器を、2 hr 加熱還流させながら、脱水反応させた。反応終了後、熱濾過し、濾液を濃縮した。

30

【0092】

濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、トルエン-酢酸エチルで再結晶して、二量体を得た。収量: 1.10 g

融点を測定したところ、336.0℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 726のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

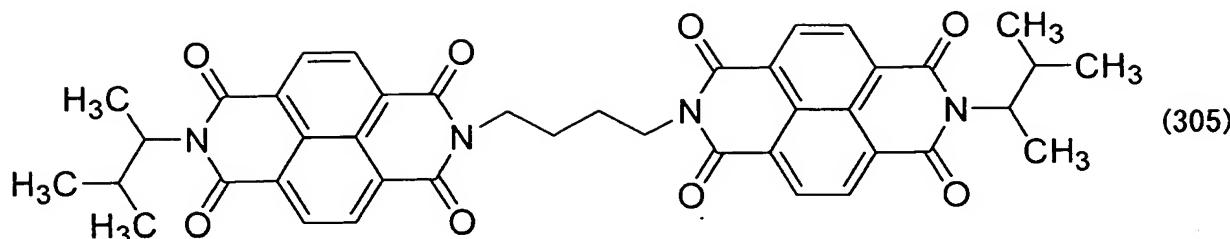
30

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃) δ 0.82 (6H, d), 1.10 (6H, d), 1.58 (6H, d), 1.91 (4H, brs), 2.61-2.74 (2H, m), 4.29 (4H, brs), 4.81-4.93 (2H, m), 8.72 (8H, s).

40

【0093】

【化15】



10

【実施例3】

【0094】

(例示化合物(316)の合成)

実施例1と同様にして得られたモノイミド体1.50g(4.45mmol)と、ヘキサメチレンジアミン0.258g(2.22mmol)、p-トルエンスルホン酸50mg、トルエン50mlを装入した反応器を、2hr加熱還流させながら、脱水反応させた。反応終了後、熱濾過し、濾液を濃縮した。

【0095】

濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、トルエン-酢酸エチルで再結晶して、二量体を得た。収量：1.22g

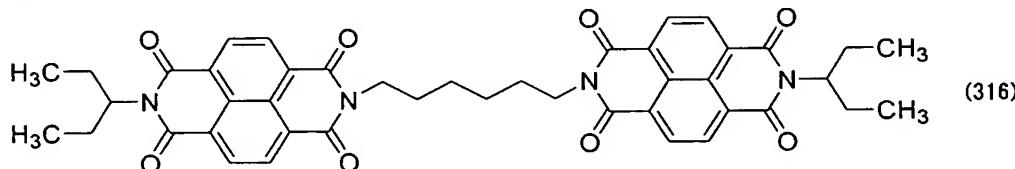
20

融点を測定したところ、259.7℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 754のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR: (270MHz, CDCl₃) δ 0.90(12H, t), 1.52-1.60(4H, m), 1.70-1.85(4H, m), 1.85-2.01(4H, m), 2.14-2.31(4H, m), 4.20(4H, t), 4.98-5.09(2H, m), 8.73(8H, s).

【0096】

【化16】



30

【実施例4】

【0097】

(例示化合物(620)の合成)

実施例1と同様にして得られたモノイミド体1.50g(4.45mmol)と、1,5-ジアミノ-2-メチルペンタン0.258g(2.22mmol)、DMF50mlを装入した反応器を、2hr加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

40

【0098】

析出固体を濾取し、トルエン-酢酸エチルで再結晶して、二量体を得た。収量：1.25g

融点を測定したところ、242.7℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 754のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

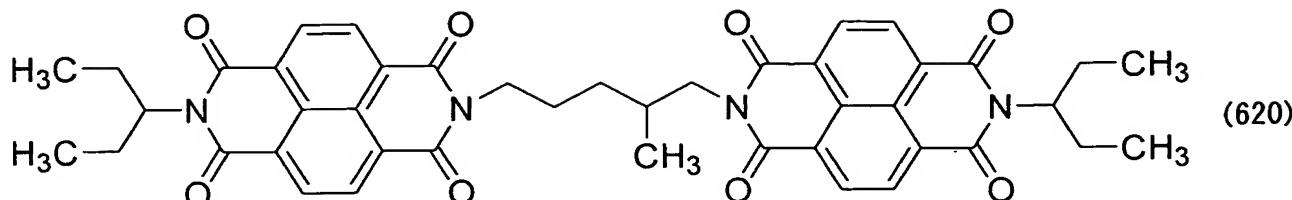
¹H-NMR: (270MHz, CDCl₃) δ 0.91(6H, t), 0.91(6H, t), 0.99(3H, d), 1.35-1.50(1H, m), 1.50-1.65(1H, m), 1.65-1.83(1H, m), 1.84-2.00(4H, m), 2.15-2.36(4H, m), 4.07-4.21(4H, m), 5.00-5.05(2H, m), 8.67-8.72(8H, m).

50

UV : (C H C 1 3) λ 382, 361, 344, 313 nm.

【0099】

【化17】



10

【実施例5】

【0100】

(例示化合物(617)の合成)

実施例2と同様にして得られたモノイミド体1.50g(4.45mmol)と、1,5-ジアミノ-2-メチルペンタン0.258g(2.22mmol)、DMF50mlを装入した反応器を、2hr加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

【0101】

析出固体を濾取し、トルエン-酢酸エチルで再結晶して、二量体を得た。収量：1.12g

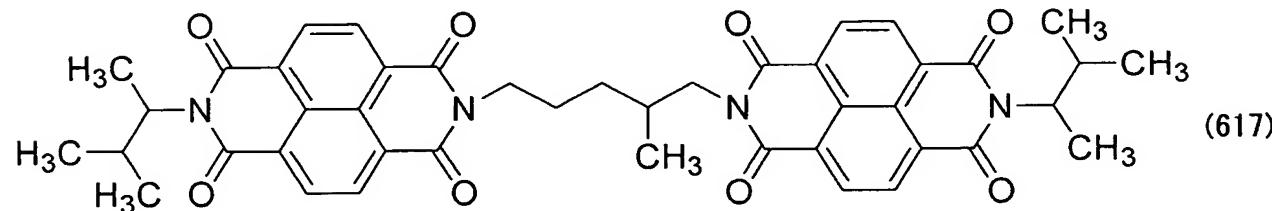
融点を測定したところ、248.6℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 754のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

【0102】

¹H-NMR: (270MHz, CDCl₃) δ 0.82(3H, d), 0.83(3H, d), 0.99(3H, d), 1.00(6H, d), 1.34-1.46(1H, m), 1.54-1.61(1H, m), 1.59(3H, d), 1.60(3H, d), 1.73-1.85(1H, m), 1.85-1.91(1H, m), 2.15-2.32(1H, m), 2.64-2.68(2H, m), 4.06-4.19(2H, m), 8.65-8.80(8H, m).

【0103】

【化18】



30

【実施例6】

【0104】

(例示化合物(821)の合成)

実施例1と同様にして得られたモノイミド体1.50g(4.45mmol)と、1,3-ジメチルアミノシクロヘキサン0.316g(2.22mmol)、DMF50mlを装入した反応器を、2hr加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

反応液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、トルエン-イソプロピルアルコールで再結晶して、二量体を得た(ジアステレオマー74:26混合物)。収量：1.36g

融点を測定したところ、269.0、278.5℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 780のピークが観測されたことより、目的物であると同定し

40

50

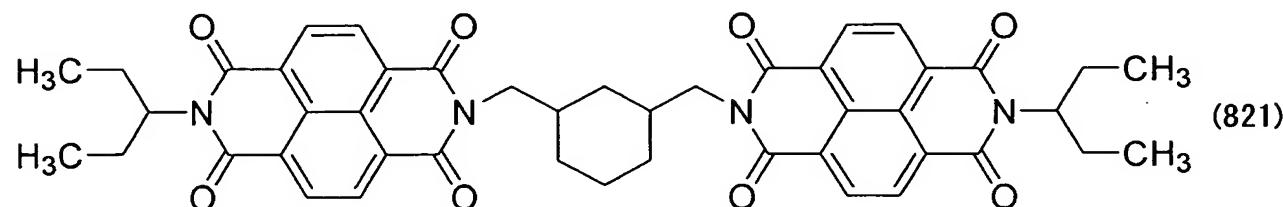
た。

[0105]

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃) δ 0.90 & 0.91 (12H, t), 1.00-1.22 (2H, m), 1.42-1.51 (2H, m), 1.68-1.79 (4H, m), 1.79-1.90 (2H, m), 1.86-2.01 (4H, m), 2.14-2.31 (4H, m), 4.00-4.14 (4H, m), 4.98-5.01 (2H, m), 8.52 (1H, d), 8.62 (1H, d), 8.73 (6H, m).

[0106]

[化19]



[実施例7]

[0107]

(例示化合物(825)の合成)

実施例1と同様にして得られたモノイミド体1.50g (4.45mmol)と、インホロン0.379g (2.22mmol)、DMF 50mlを装入した反応器を、2hr加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

[0108]

反応液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、トルエン-イソプロピルアルコールで再結晶して、二量体を得た（ジアステレオマー94:6混合物）。収量：1.29g

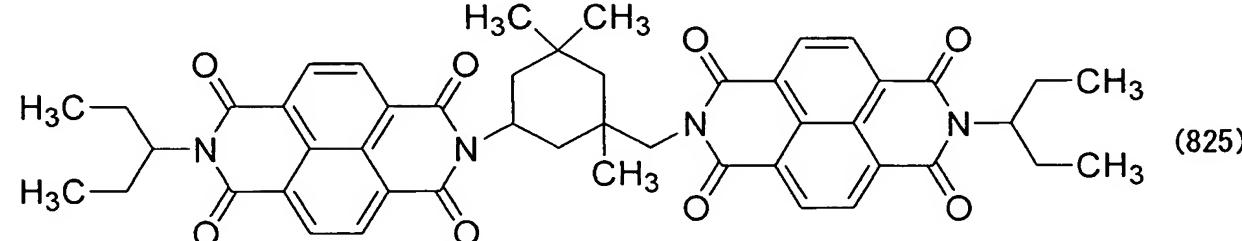
融点を測定したところ、160.4、179.0°Cであった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 808のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

[0109]

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃) δ 0.90 (12H, t), 1.02 (3H, s), 1.20 (3H, s), 1.30 (3H, s), 1.38-1.60 (4H, m), 1.85-2.02 (4H, m), 2.14-2.31 (4H, m), 2.46 (1H, t), 2.66 (1H, t), 4.19 (2H, s), 4.98-5.09 (2H, m), 5.44-5.53 (1H, m), 8.65-8.75 (8H, m).

[0110]

[化20]



[実施例8]

[0111]

10

20

30

40

50

(例示化合物(910)の合成)

実施例1と同様にして得られたモノイミド体1.50g(4.45mmol)と、N-メチル-2,2'-ジアミノジエチルアミン0.261g(2.22mmol)、DMF 50mlを装入した反応器を、2hr加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

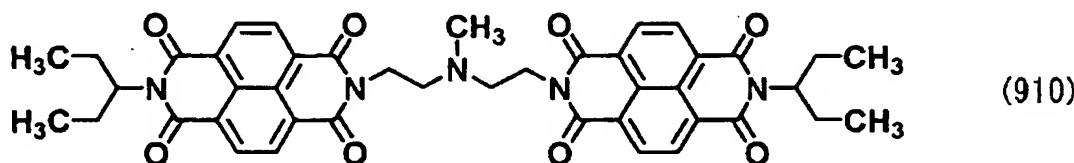
析出固体を濾取し、トルエン-酢酸エチルで再結晶して、二量体を得た。収量：1.30g

融点を測定したところ、243.2℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 755のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR: (270MHz, CDCl₃) δ 0.91(12H, t), 1.86-2.02(4H, m), 2.15-2.32(4H, m), 2.50(3H, s), 2.85(4H, t), 4.31(4H, t), 4.98-5.09(2H, m), 8.58(4H, d), 8.67(4H, d).

【0112】

【化21】



20

【実施例9】

【0113】

実施例1と同様にして得られたモノイミド体1.50g(4.45mmol)と、1,3-ジアミノプロパン165mg(2.22mmol)、DMF 45mlを装入した反応器を、7hr加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

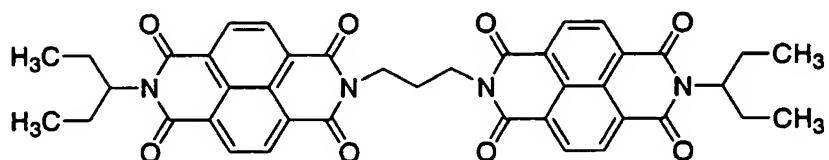
反応液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、酢酸エチル/トルエンで再結晶して、二量体を得た。収量：1.46g

融点を測定したところ、237.8℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 712のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR: (270MHz, CDCl₃) δ 0.91(12H, t), 1.86-2.01(4H, m), 2.14-2.35(6H, m), 4.37(4H, t), 4.98-5.09(2H, m), 8.72(8H, s).

【0114】

【化22】



40

【実施例10】

【0115】

第一工程

1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物18.0g(67.1mmol)、DMF 180mlを装入した反応器を、加熱還流させた。これに、DMF 90mlに溶解させた2-メチルヘキシルアミン7.67g(67.8mmol)を、攪拌しながら1時間かけて滴下した。滴下終了後、5時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮した。濃縮残渣にトルエンを加えて、不溶分を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、モノイミド体を得た。収量：10.5g

50

¹H-NMR: (270MHz, CDCl₃) δ 0.82 (3H, d), 1.09-1.30 (1H, m), 1.36-1.51 (2H, m), 1.73-1.77 (2H, m), 1.88-1.92 (2H, m), 2.35-2.51 (1H, m), 2.61-2.73 (1H, m), 4.72 (1H, dt), 8.76 (4H, s).

【0116】

第二工程

上記で得られたモノイミド体2.00g (5.43mmol) と、1,3-ジアミノブロパン201mg (2.72mmol) 、DMF45mlを装入した反応器を、6hr加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

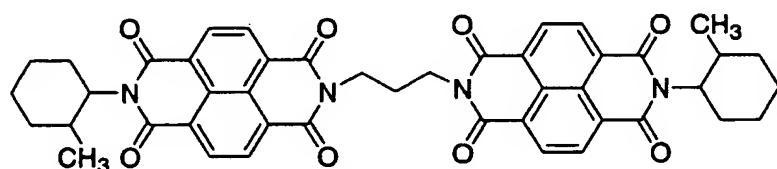
10

反応液を濾過し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、酢酸エチルで再結晶して、二量体を得た。収量: 0.68g

融点を測定したところ、349.8℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 764のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

【0117】

【化23】



20

【実施例11】

【0118】

実施例1と同様にして得られたモノイミド体1.50g (4.45mmol) と、1,5-ジアミノペンタン227mg (2.22mmol) 、DMF45mlを装入した反応器を7hr加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

反応液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製後、IPAで加熱スラッジングして、二量体を得た。収量: 1.30g

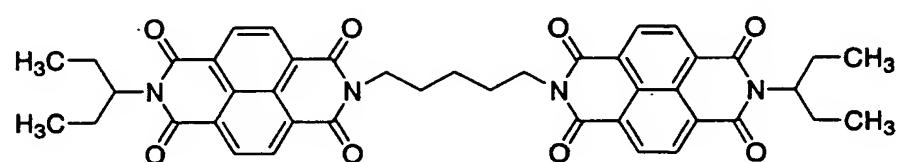
30

融点を測定したところ、230.3℃、236.7℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 740のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR: (270MHz, CDCl₃) δ 0.91 (12H, t), 1.05-1.61 (2H, m), 1.73-1.89 (4H, m), 1.89-2.02 (4H, m), 2.15-2.32 (4H, m), 4.23 (4H, t), 4.98-5.10 (2H, m), 8.72 (8H, s).

【0119】

【化24】



40

【実施例12】

【0120】

第一工程

1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物6.00g (22.4mmol)

50

、DMF 60 ml を装入した反応器を、加熱還流させた。これに、DMF 30 ml に溶解させた4-ヘプチルアミン 2.63 g (22.8 mmol) を、攪拌しながら滴下した。滴下終了後、7時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品を多量のヘキサンで洗浄して結晶を濾取し、モノイミド体を得た。収量：3.14 g

¹H-NMR : (270 MHz, CDCl₃) δ 0.91 (6H, t), 1.20-1.41 (4H, m), 1.77-1.90 (2H, m), 2.15-2.29 (2H, m), 5.14-5.26 (2H, m), 8.80 (4H, s).

【0121】

第二工程

10

上記で得られたモノイミド体 1.50 g (4.11 mmol) と、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン 239 mg (2.05 mmol) 、DMF 40 ml を装入した反応器を、7 hr 加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

反応液を濾過し、残渣を酢酸エチル、IPA、ヘキサンの順で洗浄して、二量体を得た。収量：1.31 g

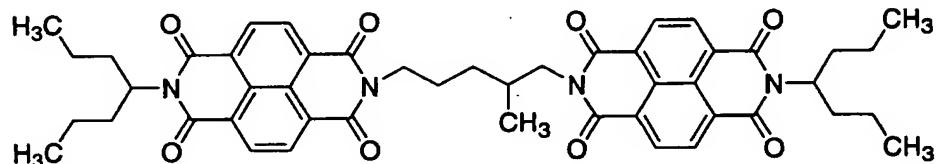
融点を測定したところ、235.2°C であった。なお、質量分析 (FD-MS) において、M/z = 810 のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR : (270 MHz, CDCl₃) δ 0.92 (12H, t), 1.00 (3H, d), 1.21-1.45 (8H, m), 1.35-1.50 (1H, m), 1.50-1.65 (1H, m), 1.65-1.75 (1H, m), 1.76-1.89 (4H, m), 1.80-2.00 (1H, m), 2.10-2.20 (1H, m), 2.16-2.89 (4H, m), 4.07-4.21 (4H, m), 5.17-5.25 (2H, m), 8.70 (8H, d).

20

【0122】

【化25】



30

【実施例13】

【0123】

第一工程

1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 18.0 g (67.1 mmol) 、DMF 180 ml を装入した反応器を、加熱還流させた。これに、DMF 90 ml に溶解させたドデシルアミン 12.4 g (67.8 mmol) を、攪拌しながら 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 5 時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、モノイミド体を得た。収量：3.60 g

40

質量分析 (FD-MS) において、M/z = 433 のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR : (270 MHz, CDCl₃) δ 1.41 (14H, brs), 1.60-1.80 (4H, m), 1.85-1.95 (2H, m), 2.24-2.35 (2H, m), 5.39 (1H, dt), 8.80 (4H, s).

【0124】

第二工程

上記で得られたモノイミド体 2.00 g (4.61 mmol) と、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン 268 mg (2.31 mmol) 、DMF 45 ml を装入した反応器

50

を、6 hr 加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

析出固体を濾取し、酢酸エチル、IPA、ヘキサンの順で洗浄して、二量体を得た。収量：1.98 g

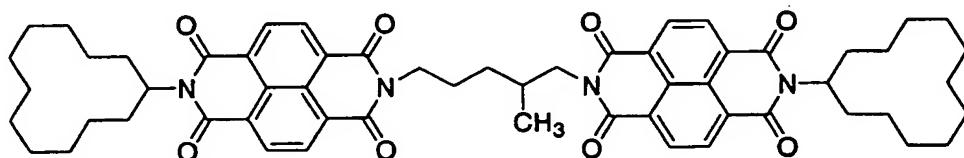
融点を測定したところ、274.4℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 947のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃) δ 0.99 (3H, d), 1.41 (28H, br s), 1.50–1.85 (10H, m), 1.85–2.00 (4H, m), 2.00–2.40 (6H, m), 4.11–4.21 (4H, m), 5.30–5.45 (2H, m), 8.64–8.74 (8H, m).

【0125】

10

【化26】



【実施例14】

20

【0126】

第一工程

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物10.0 g (0.0373 mol)、DMF 60 ml を挿入した反応器を、加熱還流させた。これに、2-アミノオクタン4.82 g (0.0373 mol) を溶解させたDMFを、攪拌しながら滴下した。滴下終了後、8時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮した。濃縮残渣にトルエンを加え、不溶分を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品は、モノイミド体とジイミド体の混合物であった。収量：7.93 g

【0127】

第二工程

上記で得られたモノイミド体4.0 g (0.0069 mol)、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン0.46 g (0.0040 mol)、DMF 50 ml を装入した反応器を、4時間加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

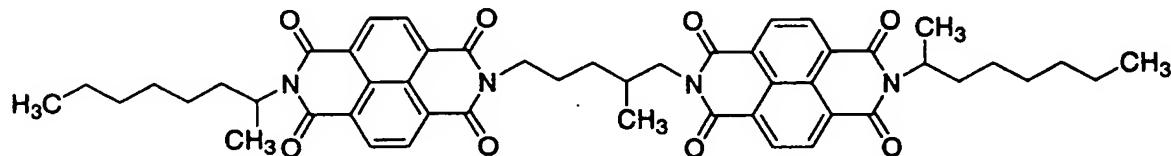
反応液を濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品を酢酸エチル-トルエン混合溶媒で加熱スラッジングを行ない、二量体を得た。収量：1.49 g

融点を測定したところ、218.3℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 838のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

【0128】

30

【化27】



【実施例15】

40

【0129】

第一工程

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物10.0 g (0.0373 mol)、DMF 60 ml を挿入した反応器を加熱還流させた。これに、2-エチルヘキシ

50

ルアミン4. 82 g (0. 0373 mol) を溶解させた DMF 30 ml を、攪拌しながら滴下した。滴下終了後、5時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮した。濃縮残渣にトルエンを加え、不溶分を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品は、モノイミド体とジイミド体の混合物であった。収量：7. 34 g

[0 1 3 0]

第二工程

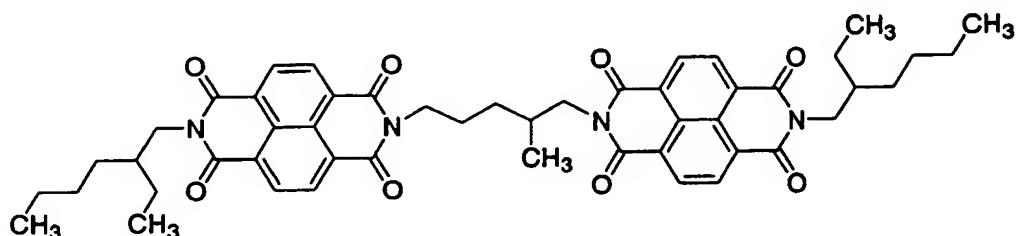
上記で得られたモノイミド体 3.0 g (0.0053 mol)、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン 0.35 g (0.0030 mol)、DMF 50 ml を装入した反応器を、4 時間加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

析出固体を濾取し、トルエン、酢酸エチルートルエン混合溶媒で加熱スラッジングを行
ない、二量体を得た。収量：1. 26 g

融点を測定したところ、267.5℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、 $M/z = 838$ のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

[0 1 3 1]

【化 2.8】



【実施例 1 6】

[0 1 3 2]

第一工程

1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 6.0 g (22.4 mmol)、DMF 60 ml を装入した反応器を、加熱還流させた。これに、DMF 30 ml に溶解させたエトキシエチルアミン 2.05 g (22.9 mmol) を、攪拌しながら滴下した。滴下終了後、7時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮した。濃縮残渣にトルエンを加えて、不溶分を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品を大量のヘキサンで洗浄し、モノイミド体を得た。収量：3.05 g

¹ H - N M R : (2 7 0 M H z , C D C l₃) δ 1 . 1 5 (3 H , t) , 3 . 5
6 (2 H , q) , 3 . 7 9 (2 H , t) , 4 . 4 7 (2 H , t) , 8 . 8 2 (4 H
. s) .

[0 1 3 3]

第二工程

上記で得られたモノイミド体 1.50 g (4.42 mmol) と、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン 257 mg (2.21 mmol)、DMF 45 ml を装入した反応器を、6 hr 加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

反応液を濾過し、残渣をトルエン、ヘキサンの順で洗浄して、二量体を得た。収量：15.5 g

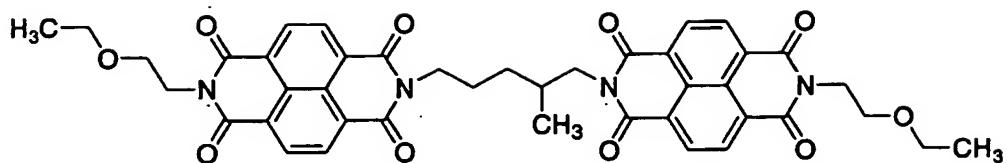
融点を測定したところ、285.6℃であった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 758のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃) δ 1.00 (3H, d), 1.16 (6H, t), 1.40-1.50 (1H, m), 1.50-1.65 (1H, m), 1.70-1.85 (1H, m), 1.85-2.00 (1H, m), 2.15-2.25 (1H, m), 3.57 (4H, q), 3.78 (4H, dd), 4.11-4.21 (4H, m), 4.44-4.49 (4H, m), 8.66-8.

77 (8H, m)

【0134】

【化29】



10

【実施例17】

【0135】

第一工程

1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 6.0 g (22.4 mmol)、D M F 60 ml を装入した反応器を、加熱還流させた。これに、D M F 30 ml に溶解させた 2, 6-ジイソプロピルアニリン 2.97 g (16.8 mmol) を、攪拌しながら2時間かけて滴下した。滴下終了後、5時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣にトルエンを加えて、不溶分を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品を多量のヘキサンで洗浄し、モノイミド体を得た。收量：0.99 g

20

なお、質量分析 (F D - M S) において、 $M/z = 427$ のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹ H - N M R : (270 M H z, C D C l₃) δ 1.15 (12H, d), 2.59 - 2.71 (2H, m), 7.35 (2H, d), 7.52 (1H, t), 8.86 (2H, d), 8.89 (2H, d).

【0136】

第二工程

上記で得られたモノイミド体 2.90 g (4.89 mmol) と、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン 284 mg (2.44 mmol)、D M F 30 ml を装入した反応器を、7 h r 加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

30

反応液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品に少量の酢酸エチルに加熱溶解させた後、多量の I P A を加えて攪拌しながら冷却した。析出した固体を濾取し、二量体を得た。收量：1.53 g

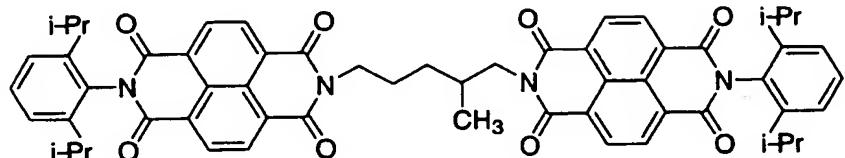
融点を測定したところ、232 - 235 °C であった。なお、質量分析 (F D - M S) において、 $M/z = 935$ のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹ H - N M R : (270 M H z, C D C l₃) δ 1.02 (3H, d), 1.16 (24H, d), 1.40 - 1.55 (1H, m), 1.55 - 1.70 (1H, m), 1.70 - 1.90 (1H, m), 1.90 - 2.05 (1H, m), 2.20 - 2.30 (1H, m), 2.60 - 2.72 (4H, m), 4.16 - 4.26 (4H, m), 7.35 (4H, d), 7.51 (2H, t), 8.76 - 8.86 (8H, m).

40

【0137】

【化30】



50

【実施例 18】

【0138】

第一工程

1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 12.0 g (44.7 mmol)、DMF 120 ml を装入した反応器を、加熱還流させた。これに、DMF 120 ml に溶解させた 2, 5-ジ-tert-ブチルアニリン 9.19 g (44.7 mmol) を、攪拌しながら 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、4 時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣にトルエンを加えて、不溶分を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品を多量のヘキサンで洗浄してモノイミド体を得た。収量：4.39 g

10

質量分析 (FD-MS) において、 $M/z = 455$ のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR : (270 MHz, CDCl₃) δ 1.26 (9H, s), 1.32 (9H, s), 6.98 (1H, d), 7.49 (1H, dd), 7.61 (1H, d), 8.85 (2H, d), 8.88 (2H, d).

【0139】

第二工程

上記で得られたモノイミド体 1.50 g (3.22 mmol) と、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン 187 mg (1.61 mmol)、DMF 30 ml を装入した反応器を、3 hr 加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

20

反応液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、イソプロピルアルコールで再結晶して、二量体を得た。収量：1.19 g

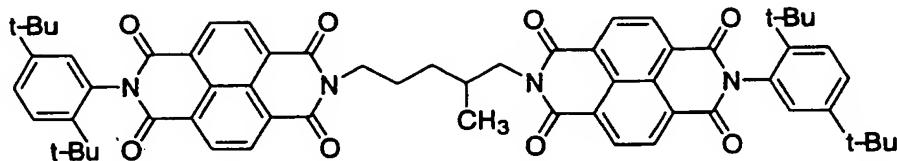
融点を測定したところ、350°C 以上であった。なお、質量分析 (FD-MS) において、 $M/z = 991$ のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR : (270 MHz, CDCl₃) δ 1.03 (3H, d), 1.28 (18H, d), 1.32 (18H, s), 1.34-1.50 (1H, m), 1.50-1.68 (1H, m), 1.70-1.88 (1H, m), 1.88-2.05 (1H, m), 2.15-2.30 (1H, m), 4.10-4.26 (4H, m), 7.01 (2H, s), 7.48 (2H, d), 7.60 (2H, d), 8.74-8.85 (8H, m).

30

【0140】

【化31】



【実施例 19】

40

【0141】

実施例 1 と同等にして得られたモノイミド体 3.00 g (8.77 mmol) と、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタジアミン 817 mg (4.38 mmol)、DMF 60 ml を装入した反応器を、3 hr 加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

反応液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品に酢酸エチルを加えて加熱溶解させ、イソプロピルアルコールを加えて冷却した。固体を濾別して二量体を得た。収量：3.20 g

融点を測定したところ、221.2°C であった。なお、質量分析 (FD-MS) において、 $M/z = 824$ のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

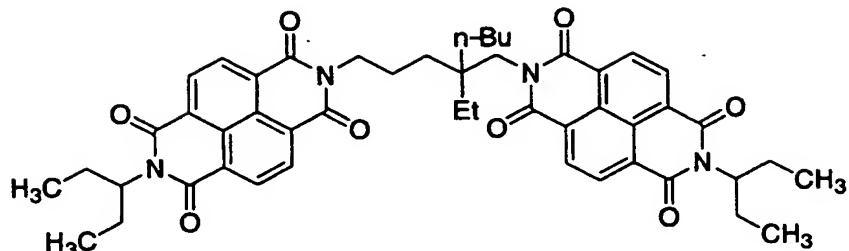
¹H-NMR : (270 MHz, CDCl₃) δ 0.88-0.95 (18H, m)

50

) , 1. 20 - 1. 45 (10H, m) , 1. 80 - 2. 04 (6H, m) , 2.
14 - 2. 35 (4H, m) , 4. 16 (2H, t) , 4. 22 (2H, s) , 4.
98 - 5. 11 (2H, m) , 8. 58 - 8. 76 (8H, m) .

【0142】

【化32】



10

【実施例20】

【0143】

実施例1と同様にして得られたモノイミド体1. 20g (3. 56mmol) と、2, 2-オキシビス(エチルアミン) 185mg (1. 78mmol) 、DMF 45mlを装入した反応器を、5hr 加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに精製後、酢酸エチルで再結晶して、二量体を得た。収量：0. 77g

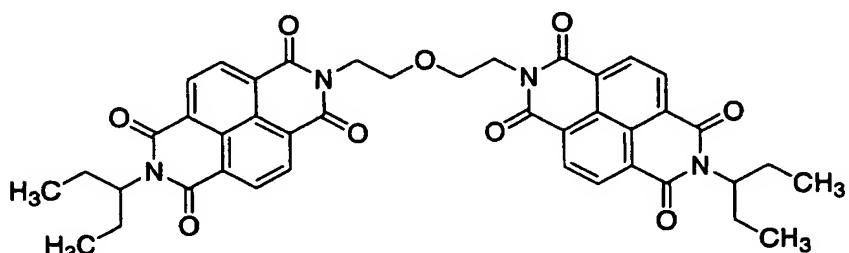
融点を測定したところ、240. 0°Cであった。なお、質量分析(FD-MS)において、M/z = 742のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR : (270MHz, CDCl₃) δ 0. 92 (12H, t) , 1. 87 - 2. 03 (4H, m) , 2. 16 - 2. 35 (4H, m) , 3. 88 (4H, t) , 4. 41 (4H, t) , 4. 98 - 5. 10 (2H, m) , 8. 56 (4H, d) , 8. 66 (4H, d) .

【0144】

【化33】

30



【実施例21】

【0145】

40

第一工程

1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物24. 00g (89. 5mmol) 、DMF 260mlを装入した反応器を、加熱還流させた。これに、DMF 100mlに溶解させた2-アミノ-1-メトキシブタン9. 70g (94. 0mmol) を、攪拌しながら滴下した。滴下終了後、8時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮した。濃縮残渣にトルエンを加え、不溶分を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品は、モノイミド体とジイミド体の混合物であった。収量：15. 0g

【0146】

第二工程

上記で合成したモノイミド体4. 50g (9. 64mmol) と、1, 2-ビス(2-

50

アミノエトキシ)エタン 786 mg (5.30 mmol)、DMF 100 mlを装入した反応器を、2.5 hr 加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

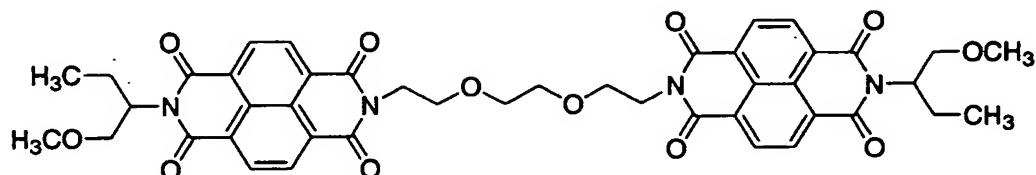
反応液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、酢酸エチルを加えて加熱スラッジングして二量体を得た。収量：3.3 g

融点を測定したところ、179.0°Cであった。なお、質量分析 (FD-MS)において、M/z = 818のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃) δ 0.95 (6H, t), 1.84-2.00 (2H, m), 3.32 (6H, s), 3.64 (4H, s), 3.69 (2H, dd), 3.76 (4H, t), 4.18 (2H, dd), 4.38 (4H, t), 5.33-5.44 (2H, m), 8.72 (8H, s). 10

【0147】

【化34】



20

【実施例22】

【0148】

実施例1と同様にして得られたモノイミド体 1.50 g (4.45 mmol) と、1,3-シクロヘキサンジアミン (シス-, ブラントスマックス) 254 mg (2.22 mmol)、DMF 45 mlを装入した反応器を、7 hr 加熱還流させた。反応終了後、放冷した。

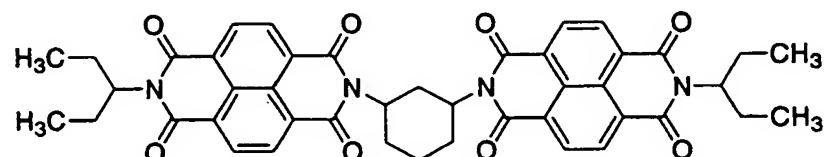
反応液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品がアモルファス状態であったので、イソプロピルアルコールを加え、加熱還流させて、結晶化させた。冷却後、析出した固体を濾取して、二量体 (ジアステレオマー混合物)を得た。収量：0.63 g

融点を測定したところ、318.0°Cであった。なお、質量分析 (FD-MS)において、M/z = 752のピークが観測されたことより、目的物であると同定した。

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃) δ 0.89 (12H, t), 1.63-1.80 (2H, m), 1.80-2.10 (8H, m), 2.10-2.30 (5H, m), 2.35-2.58 (1H, m), 2.60-2.85 (2H, m), 4.97-5.08 (2H, m), 5.23-5.32 (2H, m), 8.70-8.80 (8H, m). 30

【0149】

【化35】



40

【実施例23】

【0150】

(単層型電子写真感光体の作製及び評価)

《単層型電子写真感光体の作製》

50

電荷発生剤として α -型TiO₂、フタロシアニン、ホール輸送剤として例示化合物(A-8)、電子輸送剤として例示化合物(620)を選択し、樹脂バインダーおよび溶媒と共に以下に示す割合で配合し、ボールミルで50時間混合分散した。

【0151】

(成分)

(重量部)

電荷発生剤	5
ホール輸送剤	50
電子輸送剤	30
樹脂バインダー(ポリカーボネート)	100
溶媒(テトラヒドロフラン)	800

10

この分散液を、表面を鏡面処理した30mm径のアルミニウム製ドラム(導電性基材)表面上に、ディップコート法にて塗工、乾燥して単層型電子写真感光体を作製した。

【0152】

《単層型電子写真感光体の評価》

得られた電子写真感光体の実用性を検証するために、正帯電型の電子写真用感光体を使用する市販のレーザープリンタに搭載し、常温常湿環境(20°C 50%RH)下、A4横方向に5000枚連続印字後の印字サンプルに対して、目視観察により、画質および耐久性の評価を行なった。結果を表1に纏めた。

【実施例24】

【0153】

(有機電子写真感光体の作製及び評価)

実施例23で使用した電子輸送材料(例示化合物(620))を例示化合物(617)で示されるナフタレンカルボン酸誘導体に代えた以外は実施例23と同様に感光体を作製し、実施例23と同様にして当該感光体の評価を行なった。結果を表1に纏めた。

【0154】

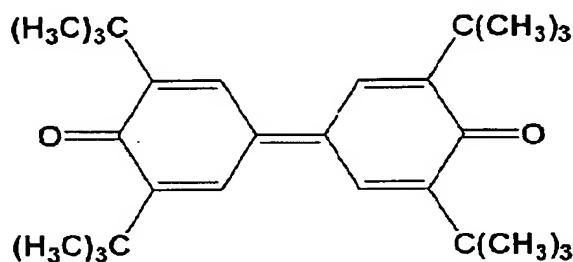
【比較例1】

(有機電子写真感光体の作製及び評価)

実施例23で使用した電子輸送材料(例示化合物(620))を下記式で示されるジフェノキノン化合物(東京化成工業(株)製)に代えた以外は実施例23と同様に感光体を作製し、実施例23と同様にして当該感光体の評価を行なった。結果を表1に纏めた。

【0155】

【化36】



【0156】

【表20】

	1枚目画質	5000枚目画質
実施例23	良好	良好
実施例24	良好	良好
比較例1	低濃度	顕著な画像濃度の低下

30

40

【0157】

【実施例25～実施例59】

実施例23で使用した電子輸送材料(例示化合物(620))を例示化合物(101)

50

～(135)で示されるナフタレンカルボン酸誘導体に代えた以外は実施例23と同様に感光体を作製して評価した場合にも、良好な結果が得られた。

【0158】

【実施例60】

(積層型電子写真感光体の作製及び評価)

《積層型電子写真感光体の作製》

電荷発生剤として α 型TiO₂フタロシアニン100重量部、樹脂バインダーとしてポリビニルブチラール100重量部、溶媒(テトラヒドロフラン)2000重量部をボールミルで50時間混合分散し、電荷発生層用の塗布液を調製した。この塗布液を、表面を鏡面処理した30mm径のアルミニウム製ドラム(導電性基材)表面上に、ディップコート法にて塗工、100℃で60分間熱風乾燥させて電荷発生層を形成した。
10

【0159】

次いで、電子輸送材剤として例示化合物(620)100重量部、樹脂バインダーとしてポリカーボネート100重量部、溶媒(トルエン)800重量部をボールミルで50時間混合分散し、電荷輸送層用の塗布液を調製した。そして、この塗布液を上記電荷発生層上にディップコート法にて塗工し、100℃で60分間熱風乾燥させて電子輸送層を形成し、積層型電子写真感光体を作製した。

【0160】

《積層型電子写真感光体の評価》

得られた電子写真感光体の実用性を検証するために、正帯電型の電子写真用感光体を使用する市販のレーザープリンタに搭載し、常温常湿環境(20℃50%RH)下、A4横方向に5000枚連続印字後の印字サンプルに対して、目視観察により、画質および耐久性の評価を行なった。結果を表2に纏めた。
20

【0161】

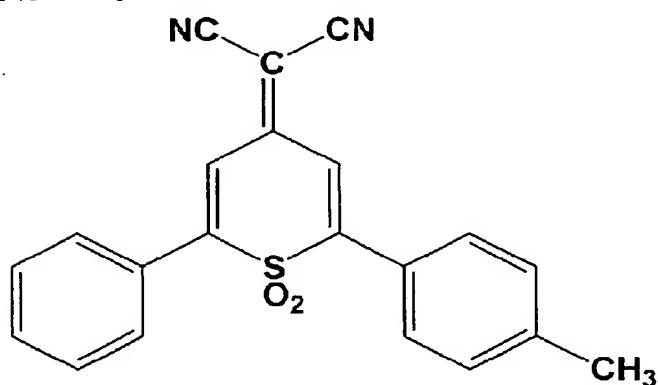
【比較例2】

(有機電子写真感光体の作製及び評価)

実施例60で使用した電子輸送剤(例示化合物(620))を下記式で示される化合物に代えた以外は実施例60と同様に感光体を作製し、実施例60と同様にして当該感光体の評価を行なった。結果を表2に纏めた。

【0162】

【化37】



30

40

【0163】

【表21】

	1枚目画質	5000枚目画質
実施例60	良好	良好
比較例2	良好	1000枚目以降で 顕著な画像濃度の低下

50

【0164】

【実施例61～92】

実施例60で使用した電子輸送材料（例示化合物（620））を例示化合物（601）～（632）で示されるナフタレンカルボン酸誘導体に代えた以外は実施例60と同様に感光体を作製して評価した場合にも、良好な結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0165】

本発明により得られる新規ナフタレンカルボン酸誘導体は電子輸送性に優れ、該化合物を電子写真感光体に用いた場合には、樹脂への分散性が改善されつつ、かつ電気特性、繰り返し安定性にも優れた高耐久性の電子写真感光体が得られる。

10

【図面の簡単な説明】

【0166】

【図1】本発明に係る電子写真感光体の模式的断面図である。

【符号の説明】

【0167】

1：導電性基体

2：下引き層

3：感光層

4：保護層

20

30

[図1]

